

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

152. BAND

MIT 288 FIGUREN IM TEXT



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1958

Alle Rechte vorbehalten

Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen

Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg

Printed in Germany

1
Z 37
v. 152

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

Inhalt des 152. Bandes

Erstes Heft

(Abgeschlossen am 11. Juli 1958)

	Seite
CH, W., Ein hochauflösendes Emissions-Mikroskop zur Sichtbarmachung von Oberflächen mit UV-ausgelösten Elektronen. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. März 1958)	1
CK, G., Präzisionsmessung der Gitterkonstante an Germanium-Einkristallen nach Kossel und van Bergen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 22. April 1958)	19
CK, G., Röntgenpräzisionsuntersuchungen an legierten Germanium-Indium- $p-n$ -Übergängen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. April 1958)	26
EGGE, E., und S. SKORKA, Der Übergangseffekt der Ultrastrahlungsneutronen an der Grenzfläche Luft-Wasser. Mit 16 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. März 1958)	34
LUMBOHM, H., Zur Statistik der Elektronenlawinen im Proportionalzählrohr. IV. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. April 1958)	49
UBERT, G. U., Supraleitende parabolische Zylinder im longitudinalen Magnetfeld. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 19. März 1958)	59
OCKES, A., und H. KÖNIG, Der Aufbau von Glimmentladungs-Polymerisaten verschiedener Entstehungsbedingungen und seine Veränderung durch Elektronenbestrahlung. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. April 1958)	75
TRICH, W., Verschärfte Messung diskreter Energieverluste von 35 keV-Elektronen an Gasen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. April 1958)	87
OWIG, G., Zum Ergodensatz und zum Begriff der makroskopischen Observablen. II. (Eingegangen am 27. Mai 1958)	98
SHNAJI and G. P. SRIVASTAVA, Millimeter wave dispersion in ethyl chloride. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. Januar 1958)	116
GBEIN, D., Lösung der Blochschen Integralgleichung für Metallelektronen im elektrischen Feld im ganzen Temperaturbereich. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Mai 1958)	123

Zweites Heft

(Abgeschlossen am 28. Juli 1958)

IL, W., H. P. REINHARD und U. VON ZAHN, Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner. Mit 26 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. April 1958)	143
BERNATOR, K., Die Reichweite von Elektronen und Positronen kleiner Energie in Aluminium. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Mai 1958)	183
GG, O., Überstruktur im Elektronen-Beugungsdiagramm eines Glimmerkristalls. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 12. März 1958)	194
ER, K. W., und H. GUTJAHR, Zur spektralen Verteilung der Photoleitung in CdS-Einkristallen. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 23. April 1958)	203
AUSBAUER, L., Ein Schattenschlierenverfahren mit Minimumstrahlkennzeichnung für hohe Meßgenauigkeit. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. April 1958) .	214
PEL, W., Über den Feldeffekt in isolierendem ZnO-Pulver. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. Mai 1958)	235
SHNAMURTHY, V. G., Ultraviolet bands of mercury bromide. With 1 figure in the text. (Eingegangen am 30. November 1957)	242
ENKAMPFF, H., und K. RÜTTIGER, Untersuchung der Energieverteilung rückdiffundierter Elektronen an dünnen Metallschichten. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. Mai 1958)	249

Drittes Heft

(Abgeschlossen am 5. September 1958)

- EICHLER, J., und H.A. WEIDENMÜLLER, Die Winkelverteilung der Protonen beim direkten Kernphotoeffekt. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Mai 1958)
- BUHL, S., H. LEUTZ und H. MUUSS, Wellenlängenunabhängige Messung der Strahlungsleistung im Röntgengebiet mit einem NaJ(Tl)-Szintillationszähler. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. Juni 1958)
- WEBER, O., Erzeugung und Nachweis des H^- -Kontinuums im Stoßwellenrohr. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Mai 1958)
- NEU, H., Eine Erweiterung der Townsendschen Näherungsformel für die Ionisierung im homogenen elektrischen Feld. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. Juni 1958)
- DIETRICH, W., Bestätigung der anomalen Energiebreiten in Elektronenstrahlen mit dem elektrostatischen Analysator. (Kontinuierliche Registriermethode im Kaustik-Strahlengang.) Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Juni 1958)
- HARTWIG, G., und H. SCHOPPER, Die zirkulare Polarisation der inneren Bremsstrahlung beim K-Einfang von A^{37} . Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 19. Juli 1958)
- SCHERRER, W., Zur linearen Feldtheorie. V. (Ein asymmetrisches Wirkungsprinzip.) (Eingegangen am 9. Dezember 1957)
- NÄBAUER, M., Experimentelle und theoretische Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Umwandlung Supraleitung—Normalleitung und umgekehrt beim Hohlzylinder mit zirkularem Magnetfeld. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. April 1958)
- HEILMANN, G., Die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten von LiF im Bereich der ultraroten Reststrahlbande. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juni 1958)
- BOEHM, F., Circular Polarization of Gamma Rays Following Some First-Forbidden Beta Transitions. With 1 Figure in the text. (Eingegangen am 24. Juli 1958)

Viertes Heft

(Abgeschlossen am 26. September 1958)

- WINKENBACH, H., Die L -Fluoreszenzausbeuten von Tl und Bi aus dem $Th(B-C-C'')$ -Zerfall. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. Juli 1958)
- GOMBÁS, P., Über die Bindung des N_2 -Moleküls im Rahmen der statistischen Theorie. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 18. Juni 1958)
- NEUHAUS, H., Über die Indiumdeutrid- und -hydridbanden und deren Hyperfeinstruktur. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. Juni 1958)
- GOBRECHT, H., und A. BARTSCHAT, Über einige elastische Eigenschaften des hexagonalen Cadmiumsulfids. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 25. Juni 1958)
- BUCHDAHL, H. A., A Formal Treatment of the Consequences of the Second Law of Thermodynamics in Carathéodory's Formulation. (Eingegangen am 28. Mai 1958)
- RAMACHANDRA RAO, B., and J. SATYANARAYANA MURTY, Diffraction of Light by weak Ultrasonic Fields. With 2 Figures in the text. (Eingegangen am 24. Juni 1958)
- BAUMANN, K., Retardierte Produkte und Bindungszustände. (Eingegangen am 18. Juli 1958)
- JOHNSEN, U., Spektrum und Zeeman-Effekt des dreiwertigen Thuliums im Thulium-Äthylsulfat. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. Juli 1958)
- HAMPE, W., Beitrag zur Deutung der anomalen optischen Eigenschaften feinstteiler Metallkolloide in großer Konzentration. Teil I: Bestimmung des Füllfaktors dünner Schichten eines Kolloids Gold— SiO_2 . Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 30. Juni 1958)
- HAMPE, W., Beitrag zur Deutung der anomalen optischen Eigenschaften feinstteiler Metallkolloide in großer Konzentration. Teil II: Experimentelle Ermittlung der Absorptionskurve und Deutung des Absorptionsmechanismus des Systemes Gold— SiO_2 . Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juni 1958)

SEISSER, H.-J., Röntgenographische Untersuchungen an aufgedampften Wismut-	Seite
schichten bei tiefen Temperaturen. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am	
2. Juni 1958)	495
SEISSER, H.-J., Zur Struktur dünner, bei tiefer Temperatur kondensierter Salz-	
schichten. III. Systeme zweier Alkalihalogenide. Mit 14 Figuren im Text. (Einge-	
gangen am 2. Juni 1958)	507

Fünftes (Schluß-)Heft

(Abgeschlossen am 16. Oktober 1958)

OCKER, R., Die Ermittlung der in einem Stoff wirksamen Röntgenenergie aus Ionisa-	
tionsmessungen in Luft. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 23. Juli 1958)	521
OCKER, R., und D. MESSNER, Röntgendosismessungen mittels dünner Leuchtfolien.	
Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 23. Juli 1958)	538
HLER, G., Über die Exponentialnäherung beim Teilchenzerfall. Mit 4 Figuren im	
Text. (Eingegangen am 21. Juli 1958)	546
GLER, B., Kernabsorptionsquerschnitt für γ -Strahlen zwischen 10 und 30 MeV. Mit	
6 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Juli 1958)	566
ELLER, E., Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung in kleinen ferro-	
magnetischen Teilchen. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. Juli 1958)	574
AUSE, I. Y., Das γ -Spektrum des RaD und der Faktor der inneren Umwandlung	
beim 46,5 keV-Übergang des $^{210}_{83}\text{Bi}$. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 29. Juli	
1958)	586
SEMEYER, H., und J. M. DANIELS, Der Einfluß der Sättigung paramagnetischer Reso-	
nanzabsorption auf den Faraday-Effekt. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am	
24. Juli 1958)	591
EDEL, A., Über die Hyperfeinstruktur im Spektrum des Lutetiums und die Kern-	
momente von Lu^{175} und Lu^{176} . Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Juli 1958)	599
HUBERT, G. U., Zur Theorie der Kerbwirkung bei Supraleitern. Mit 2 Figuren im Text.	
(Eingegangen am 24. Juni 1958)	624
SLMAIR, H., und H. MÜLLER, Zur Temperaturabhängigkeit der röntgenstimulierten	
Exoelektronenemission. Mit 12 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Juli 1958)	642
torenverzeichnis	655

Aus dem Institut für Experimentelle und Angewandte Physik
der Universität Tübingen

Ein hochauflösendes Emissions-Mikroskop zur Sichtbarmachung von Oberflächen mit UV-ausgelösten Elektronen*

Von
W. KOCH

Mit 13 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. März 1958)

Es wird ein hochauflösendes 40 kV-Emissionsmikroskop zur Sichtbarmachung von Oberflächen mit lichtelektrisch ausgelösten Elektronen beschrieben. Während bisher in der Literatur nur elektronenoptische Vergrößerungen von etwa 50fach und einer Auflösungsgrenze von 5000 Å angeführt wurden, erreicht das vom Verfasser konstruierte Mikroskop bei einigen Substanzen 700fache elektronenoptische Vergrößerung und eine Auflösung von 1000 Å.

Als Objektiv dient ein für seitlichen UV-Beschuß entwickeltes Immersionssystem nach E. BRÜCHE und H. JOHANSSON. Die Nachvergrößerung erfolgt durch ein elektrostatisches Projektiv. Das Endbild läßt sich durch ein Einblickfernrohr in 20facher Vergrößerung beobachten. Eine lichtstarke Quarzoptik bildet die UV-Quelle (Hg-Höchstdrucklampe) unter einem Einfallswinkel von 60° auf die Objekt-oberfläche ab. Um die in der Elektronenmikroskopie üblichen Verhältnisse einzuhalten, wird bei 10^{-4} Torr gearbeitet. Eine Aufheizung der Probe auf 100° C verzögert das Aufwachsen einer Kohlenstoff-Fremdschicht und damit das Nachlassen der lichtelektrischen Emission.

Von verschiedenen Metalloberflächen hoher Photoemission werden elektronenoptische Vergrößerungen bis zu 700fach bei Belichtungszeiten von etwa 30 sec erzielt. Perlitische Stahloberflächen sind in 1800facher Gesamtvergrößerung wiedergegeben. Spaltflächen von Zink-Einkristallen zeigen interessante, aber noch ungeklärte Strukturen. Legt man eine Metallsonde in den Schwingungsbauch einer stehenden Welle, so erhöht sich die Photoemission erheblich. Kurzwellige UV-Strahlung aus einer Wasserstoffentladung ergibt ebenfalls scharfe Bilder, die zwar etwas geringere Materialdifferenzierung aufweisen, sich aber durch größere Plastik auszeichnen.

1. Einleitung und Problemstellung

Der erste Versuch zur Sichtbarmachung von Oberflächen mit lichtelektrisch ausgelösten Elektronen wurde 1933 von E. BRÜCHE¹ unternommen. Er bestrahlte eine Zinkplatte mit UV-Licht und bildete nach

* Diese Arbeit wurde schon im August 1957 der Preisstiftung der Quarz-lampengesellschaft mbH., Hanau, zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung eingereicht. Sie wurde von den Preisrichtern am 16. 12. 57 mit dem einzigen zur Verteilung gekommenen Preis ausgezeichnet.

¹ BRÜCHE, E.: Z. Physik **86**, 448 (1933).

Beschleunigung der Elektronen die Oberfläche durch eine magnetische Linse sechsfach vergrößert ab.

H. MAHL und J. POHL^{2,3} verbesserten die Apparatur und prüften verschiedene Anwendungsmöglichkeiten: Abbildung des Reliefs einer Kathode, Einfluß von Oberflächenbehandlung und Gasbeladung, Änderung des photoelektrischen Effektes bei schmelzenden Metallen sowie Vergleich von licht- und glühelektrischer Emission. Neben metallischen

Proben konnten auch Oberflächen von Mineralien genügender Leitfähigkeit abgebildet werden. Die elektronenoptische Vergrößerung lag zwischen 6 und 30.

Die Emissionsmikroskopie mit UV-angeregten Elektronen führt selbst bei kleiner Vergrößerung zu einer völlig andersartigen Objektdifferenzierung als die Lichtmikroskopie. Davon machten H. GROSS, G. SEITZ⁴ und M. E. L. HUGUENIN⁵ Gebrauch. Sie erreichten dabei Gesamtvergrößerungen bis zu 200fach.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Vergrößerung und die Auflösung eines solchen Emissionsmikroskops so weit zu steigern, daß die Spitzenleistungen des Lichtmikroskops erreicht oder sogar übertroffen werden.

Fig. 1 zeigt den grundsätzlichen Aufbau des von uns verwendeten lichtelektrischen Emissionsmikroskops.

Fig. 1. Schematischer Aufbau des photoelektrischen Emissionsmikroskops (*B* Blende, *F* Fernrohr, *H* Hg-Lampe, *I* Immersionssystem, *K* Kathode, *L* Quarzoptik, *P* Projektiv, *S* Leuchtschirm)

Rechts oben ist als Strahlungsquelle eine Quecksilberdampf Lampe (*H*) eingezeichnet. Ihr Bogen wird durch eine Quarzlinsoptik (*L*) auf die Photokathode (*K*) abgebildet. Die dort ausgelösten Elektronen werden im Immersionssystem (*I*) durch 40 kV beschleunigt. Nach Durchtritt durch eine im Brennpunkt der Linse aufgestellte Blende (*B*) erzeugen sie ein Zwischenbild, das vom Projektiv (*P*) auf den Leuchtschirm (*S*) vergrößert wird. Dort läßt es sich durch ein Einblickfernrohr (*F*) betrachten.

Die Hauptschwierigkeit bei der photoelektrischen Mikroskopie liegt in der geringen Ausbeute des lichtelektrischen Effektes. Erschwerend

² POHL, J.: Z. techn. Phys. **15**, 579 (1934).

³ MAHL, H., u. J. POHL: Z. techn. Phys. **16**, 219 (1935).

⁴ GROSS, H., u. G. SEITZ: Z. Physik **105**, 734 (1937).

⁵ HUGUENIN, M.E.L.: Ann. de Phys. (13) **2**, 214 (1957).

wirkt ferner die hohe Austrittsarbeit der meisten Präparate, wodurch ihre Grenzwellenlängen in den ultravioletten Spektralbereich zu liegen kommen. Natürlich gibt es Spezial-Photokathoden mit besonders kleinem Austrittspotential und größerer Ergiebigkeit. Ein Elektronenmikroskop sollte jedoch universell verwendbar und nicht auf wenige Substanzen beschränkt sein.

2. Lichtquellen und Lichtführung

Für die Photo-Emissionsmikroskopie interessiert nicht die gesamte Strahlung einer Quelle, sondern nur der photoelektrisch wirksame Spektralbereich. Die obere Grenzwellenlänge wird durch die Austrittsarbeit des jeweiligen Kathodenmaterials bestimmt. Die untere ergibt

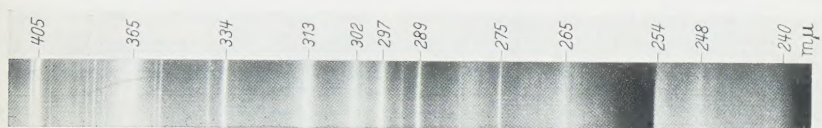


Fig. 2. UV-Spektrum der Hg-Höchstdrucklampe HBO 107 unter Normalbelastung bei Vorschaltung einer Quarzlinse aus Herasil

sich aus der Strahlungsquelle selbst, falls nicht eine Optik verwendet wird, deren Absorption schon früher einsetzt. Angaben über Strahlungsdichten in den verschiedenen Spektralbereichen liegen nur für einige Quellen vor. Wir untersuchten deshalb verschiedene Lampen bezüglich ihrer Brauchbarkeit durch Vergleich der Anzahl der ausgelösten Photoelektronen.

Im allgemeinen verwendeten wir eine *Quecksilberdampf-Höchstdrucklampe* OSRAM HBO 107 mit einer Leistung von 100 Watt und einer mittleren Leuchtdichte von 100 000 Stilb. Die normale Betriebsstromstärke beträgt 4,4 Amp. Durch Überlastung auf 6,6 Amp erhöht sich die Strahlungsdichte auf das 1,5fache, bei 7,4 Amp auf das 1,8fache. Zur gleichen Schwärzung einer Photoplatte benötigt man also nur $\frac{2}{3}$ bzw. $\frac{5}{9}$ der im Normalbetrieb erforderlichen Belichtungszeit. Die spektrale Energieverteilung der Lampe besteht aus einem Kontinuum mit überlagerten Emissionslinien. Infolge Selbstabsorption liegt im Bereich von etwa 2535 Å bis 2580 Å eine Intensitätslücke (Fig. 2).

Ihre Kleinheit macht die Lampe sehr handlich, so daß sie sich leicht in geringer Entfernung vom Mikroskop beweglich montieren läßt. Als abbildendes System wird die weiter unten beschriebene Quarzoptik verwendet.

Offene Bogenlampe: Zum Vergleich mit der Hg-Lampe wurde eine Kohlebogenlampe mit einer Ringsdorff Solo Spezial Anode von 5 mm Durchmesser betrieben. Nach dem Einbrennen betrug der Durchmesser des positiven Kraters etwa 3,3 mm. Die Kathode war verkupfert und

dochtlos. Als Vergleichspräparat im Emissionsmikroskop diene eine aufgedampfte Goldschicht ($\lambda_{gr} = 2600 \text{ \AA}$). Bei einer Stromstärke von 30 Amp ergab sich, daß mit dem Beck-Bogen, auf gleiche Bestrahlungsanordnung umgerechnet, etwa viermal weniger Elektronen ausgelöst werden als bei der Hg-Lampe unter Normalbelastung. Mit einem Zinkobjekt fällt dieser Faktor wegen der näher am Maximum der spektralen Energieverteilung des Kohlebogens liegenden Grenzwellenlänge ($\lambda_{gr} = 2910 \text{ \AA}$) etwas kleiner aus. Nachteilig sind bei offenen Bogenlampen außer den geringeren Strahlungsdichten vor allem die Intensitätsschwankungen durch unruhiges Abbrennen. Diese Störung tritt bei Metallelektroden noch stärker hervor, sofern der Bogen nicht in einem Schutzgas (etwa Argon) brennt.

Wasserstofflampe mit Quarzkolben: Der Energiestrom pro Wellenlängeneinheit von Wasserstofflampen wächst mit abnehmender Wellenlänge an. Dieser Anstieg läßt sich aber wegen der Absorption der Beleuchtungsoptik nicht voll ausnützen: Ein Vergleich der verwendeten Philips-Wasserstofflampe (Leistungsaufnahme 24 Watt) mit der Hg-Lampe (4,4 Amp) ergab bei Zink als Photokathode eine etwa 50mal schwächere Ausbeute an Photoelektronen. Auch eine Lampe der Manufacturers' Supply Company Kent: „Point Source“ Hydrogen Arc HF 7, lieferte keine mit der Quecksilberlampe vergleichbare Intensität.

Offene Wasserstoffentladung: Damit die Vorteile einer Wasserstoffentladung zur Geltung kommen, muß auf die Zwischenschaltung absorbierender Medien verzichtet werden. Das läßt sich nur so erreichen, daß ein zum evakuierten Mikroskopraum offener Entladungskanal in möglichst kleiner Objektentfernung aufgestellt wird. Eine hierfür geeignete Entladungslampe vom Lyman-Typ⁶ wurde von E. EPPLE⁷ entwickelt. Die durch die erforderliche Anpassung an unsere Apparatur bedingte Neukonstruktion zeigt Fig. 3.

Der Entladungskanal befindet sich innerhalb einer 50 mm langen Quarzglaskapillare *K* mit einem Innendurchmesser von 0,85 mm. Damit verschmolzen ist ein weiteres Quarzrohr *Q* zur Aufnahme der Hochspannungselektrode *H*, die wegen der hohen Belastung einen großen Querschnitt aufweist. Innen besitzt sie eine Bohrung, damit die Kapillare auf das Objekt justiert werden kann. Von außen schmiegt sich ein von Wasser durchströmter Kühlmantel *M* möglichst eng an das Quarzrohr an. Der am Mantel angebrachte Flansch *F* ist vakuumdicht an einem Federungskörper befestigt, der seinerseits die zur Justierung notwendige Beweglichkeit schafft. Der ins Vakuum reichende Teil ist möglichst dicht an das Objekt herangeführt. Die dem Immersionssystem gegenüberliegende Elektrode *V* besteht aus hochglanzpoliertem V2A-Stahl. Sie trägt die auswechselbare Blende *B* (0,4 oder 0,6 mm \varnothing) und die eigentliche Entladungselektrode *E*, die wie ihre Gegenelektrode *H* aus Gründen geringer Kathodenzerstäubung aus Aluminium gefertigt ist. Das Quarzrohr wird gegen das Kühlgefäß und gegen die Halterung

⁶ LYMAN, T.: *Astrophys. J.* **23**, 181 (1906).

⁷ EPPLE, E.: Diplomarbeit Tübingen 1957.

der Hochspannungselektrode mit den Simmerringen *S* gedichtet. Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität (Bruchgefahr des Quarzrohres) dient ein die Simmerringhalterungen verbindendes Vinidurrohr *R*. Die Frontseite der Lampe ist mit einem Justierfenster *J* abgeschlossen. In der Schlauchtülle *D* für die Wasserstoffzufuhr befindet sich eine Schraube *G* als Gasdrossel, damit die Entladung nicht durch den Verbindungsschlauch zum Nadelventil zündet.

Die Strahlung dieser Wasserstoffentladung erstreckt sich bis ins kurzwellige Ultraviolett. Im Schumann-UV emittiert sie vor allem die Lyman α -Linie, ebenso eine Anzahl Linien in der Nähe von 1650 Å. Kurzwellige ultraviolette Strahlung ist für die Photoemission deshalb

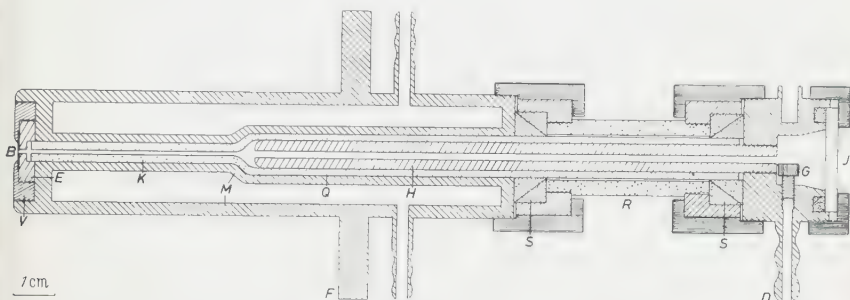


Fig. 3. Wasserstoff-Entladungslampe (*B* Blende, *D* Gaszufuhr, *E* + *H* + *V* Elektroden, *F* Flansch, *G* Drossel, *J* Fenster, *K* + *Q* Quarzrohr, *M* Kühlmantel, *R* Isolierrohr, *S* Dichtungen)

besonders interessant, weil hier die Ausbeute bedeutend höher liegt als im langwelligen Spektralbereich⁸. Der Verzicht auf jede Optik und der durch die erforderliche Spannungsstabilität bedingte Abstand zur Kathode (etwa 50 mm) mindern diesen Gewinn, auch wenn die Strahlungscharakteristik der Lampe in Richtung der Kapillare durch die Tiefenwirkung der Entladung ein ausgeprägtes Maximum aufweist.

Da Wasserdampf kurzwellige UV-Strahlung stark absorbiert — H_2O hat bei Lyman- α einen 10^3 - bzw. 10^5 mal größeren Absorptionsquerschnitt als O_2 bzw. N_2 ⁹ —, wurde in die Mikroskopsäule Phosphor-pentoxyd eingebracht. Der in einem Kippschen Apparat gewonnene Wasserstoff war außerdem vorgetrocknet. Die Entladung konnte wahlweise mit Wechselspannung von 2 kV oder über einen Gleichrichter mit einer Spannung von 1 kV betrieben werden. Die Ausbreitung des Entladungsplasmas in die Mikroskopsäule mußte durch den Einbau eines dünnen Lithiumfluoridfensters (0,4 mm) vor der Blende *B* verhindert werden. Durch die Absorption des LiF wurde aber auch die ultraviolette Strahlung geschwächt. Gegenüber der Hg-Höchstdrucklampe (4,4 Amp) waren je nach Material 30- bis 60mal längere Belichtungs-

⁸ WAINFAN, N., W.C. WALKER u. G.L. WEISSLER: J. Appl. Phys. **24**, 1318 (1953).

⁹ WATANABE, K., F. MARMO u. E.C.Y. INN: Phys. Rev. **90**, 155 (1953).

zeiten zur gleichen Schwärzung der Photoplatten notwendig. Der Betrieb der Wasserstoffentladung mit Wechselstrom (etwa 80 mA) oder mit negativer Gleichspannung an der Elektrode H ergab keine nennenswerten Unterschiede in Bestrahlungsstärke und Bildschärfe. Nur bei positiver Polung der Hochspannungselektrode war die Intensität merklich geringer.

Neben der Lampenwahl ist die *Lichtführung* von entscheidender Bedeutung. Sind Zwischenmedien im Strahlengang wegen Absorption nicht zulässig, so muß die Strahlungsquelle möglichst nahe an das Objekt herangerückt werden. Tritt dagegen keine wesentliche Absorption auf, so kann man die Quelle auch durch eine geeignete Beleuchtungsoptik auf die Kathode abbilden. In diesem Fall stellt sich die Frage, welches optische System und welcher Abbildungsmaßstab optimale Bestrahlungsstärke ergibt. Ist die Ausstrahlung der Quelle im verwendeten Raumwinkelbereich richtungsunabhängig und folgt sie dem Lambertschen Cosinusetz, so gilt für den gesamten Strahlungsfluß, der in ein Linsensystem vom Durchmesser $2q$ eintritt

$$\Phi = \int_{\omega} \int_{F_1} e dF_1 d\omega = e F_1 \omega, \quad (1)$$

wobei e die Strahlungsdichte, F_1 den Querschnitt der Quelle bedeutet; ω ist der erfaßte Raumwinkel. Betrachtet man die Abbildung zunächst als verlust- und fehlerfrei, so bleibt die Größe des Energiestromes beim Durchgang durch das Linsensystem gleich, und man erhält für die Bestrahlungsstärke auf dem Objekt innerhalb der Bildfläche F_2

$$E = \frac{\Phi}{F_2} = e \frac{F_1}{F_2} \omega. \quad (2)$$

Führt man q und f (Brennweite des Linsensystems) als Parameter ein, so ergibt sich nach einiger Umrechnung, wenn g die Gegenstandsweite ist:

$$E = 2\pi e \cdot \frac{(g-f)^2}{f^2} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + (q/g)^2}} \right). \quad (3)$$

Da bei konstant gehaltenem Abbildungsmaßstab f proportional g ist, wird die Bestrahlungsstärke E um so höher, je größer das Öffnungsverhältnis $2q/f$ ist. Für ein vorgegebenes Linsensystem (q und f) ist, wie die Formel (3) zeigt, E nur eine Funktion der noch frei verfügbaren Gegenstandsweite. Ist $q \ll g$, d.h. die Gegenstandsweite hinreichend groß, so liefert die Reihenentwicklung des Wurzelausdrucks die Näherung

$$E = \pi e q^2 / b^2, \quad (4)$$

wenn b die Bildweite bedeutet. Wächst die Entfernung der Quelle von der Optik, so nimmt auch die Bestrahlungsstärke zu. Die durch die verkleinerte Abbildung bewirkte Helligkeitssteigerung überwiegt also den

Verlust durch den reduzierten Raumwinkel. Maximal ergibt sich gegenüber einer Abbildung 1:1 ($g=2f$) nach der Näherungsformel ein Faktor 4 für $g \rightarrow \infty$.

Optimal abgebildet wird also eine Quelle in sehr großer Entfernung durch ein ebenfalls sehr großes Öffnungsverhältnis des Beleuchtungssystems. Beiden Forderungen sind jedoch Grenzen gesetzt durch Bedingungen, die außerhalb der Lichtoptik liegen. Die Konstruktion des Immersionssystems läßt nur einen Projektionswinkel u' zu, der einen bestimmten Wert nicht überschreitet (vgl. 4.), d.h. u' ist praktisch vorgegeben. Ersetzt man in Formel (2) ω sowie F_1 und F_2 durch die gegenstands- und bildseitigen Öffnungswinkel u und u' , so erhält man bei festen Werten von e und u' :

$$E(u) = C \cdot \frac{\cos 2u + 1}{\cos u + 1}, \quad (5)$$

wobei C eine Konstante darstellt. Die Bestrahlungsstärke E ist nur eine Funktion der Apertur u . Variiert man u innerhalb der möglichen Grenzen von 0° bis 30° , so bleibt die Änderung von E unter 20%.

Wir verwendeten als Abbildungssystem zwei plankonvexe Quarzlin sen aus Herasil I mit einem Durchmesser $2\varrho=50$ mm und einer Brennweite $f=52$ mm für eine Wellenlänge von 3000 \AA . Der Abbildungsmaßstab betrug 1:1. Die objektseitige Quarzlinse konnte infolge räumlicher Behinderung durch das Immersionssystem nur mit der konvexen Seite gegen die Kathode eingebaut werden, obwohl dies wegen der sphärischen Aberration und der höheren Reflexionsverluste eine Verkleinerung der effektiven Bestrahlungsstärke bedingt. Unter Vernachlässigung der Verluste ergibt sich nach (3) $E=0,69 e$.

Von der so berechneten Beleuchtungsstärke ist aber noch der an den verschiedenen Grenzflächen Quarz—Luft (bzw. —Vakuum) reflektierte Anteil des Lichtstromes in Abzug zu bringen. Zwei Quarzlin sen und ein Quarzfenster als Vakuumabschluß ergeben insgesamt sechs Flächen. Bei einer mittleren Arbeitswellenlänge von 2850 \AA beträgt der Brechungsindex von Quarzglas $n=1,49$. Nach den Fresnelschen Formeln folgt daraus ein Reflexionsvermögen von etwa 4%. Rechnet man im Durchschnitt mit 5% Verlust pro Grenzfläche (drei Flächen werden senkrecht durchsetzt), so ergibt sich für den durchgelassenen Strahlungsfluß $\Phi^*=0,95^6 \Phi=0,74 \Phi$.

Außer den Verlusten durch Reflexion ist gegebenenfalls noch die Absorption zu berücksichtigen. Luft ist für Wellenlängen über 2000 \AA noch durchlässig. Dagegen spielt die Absorption in dicken Quarzglas-schichten unter 2600 \AA eine entscheidende Rolle (vgl. ¹⁰).

¹⁰ MEYER, A.E., u. E.O. SEITZ: Ultraviolette Strahlen. Berlin 1942.

3. Objektbehandlung

Der äußere lichtelektrische Effekt ist nur in einer sehr dünnen Oberflächenschicht wirksam. Die Oberflächen fast aller Metalle ändern sich aber bereits durch Lagerung an Luft, meist infolge von Oxydation. Zur Untersuchung der Emission reiner Metalle müssen also solche Fremdschichten entfernt werden. Durch chemische Behandlung erzeugt man im allgemeinen nur eine andere dünne Fremdschicht. Am einfachsten gewinnt man bei Massivobjekten relativ stark emittierende Oberflächen durch mechanische Bearbeitung, etwa mit feinstem Schmirgelpapier.

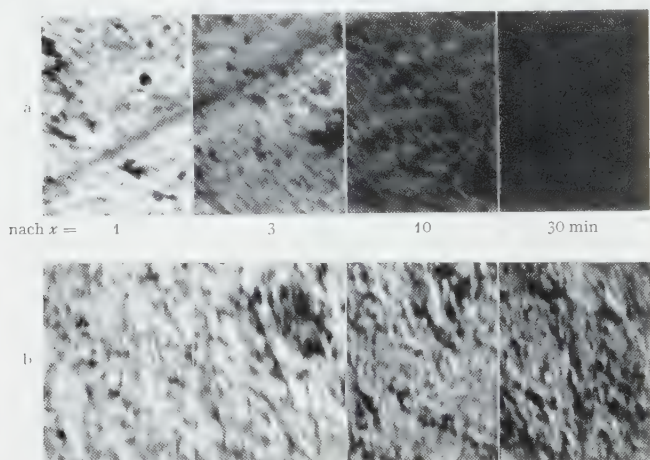


Fig. 4 a u. b. Zink geschmiegelt, 1250fach, nach x min Bestrahlung je 1 min belichtet. a Ohne Heizung (20°C); b mit Heizung (90°C)

Zur Abbildung der Struktur einkristalliner Substanzen sind allerdings andere Methoden erforderlich. Nach der außerhalb des Mikroskops erfolgenden Bearbeitung müssen die Proben rasch ins Vakuum gebracht werden. Noch besser erscheint eine Säuberung im Mikroskop selbst. Bei genügend raschem Einbringen des Objektes ins Mikroskop ergibt sich jedoch kaum ein Helligkeitsunterschied zwischen im Vakuum und an Luft geschabten Stellen.

Befindet sich ein Präparat im Mikroskop, so ist eine weitere Änderung seiner Oberfläche noch keineswegs ausgeschlossen. Durch eine Verbesserung des Vakuums könnte der Einfluß der Restgase auf die Substanzen sicher herabgesetzt werden. Wir arbeiteten mit einer zweistufigen Rotations-Vorpumpe von Pfeiffer und einem aus zwei Diffusionspumpen bestehenden PQ-Aggregat von Leybold. An der Photokathode war damit ein mittlerer Restgasdruck von $4 \cdot 10^{-4}$ Torr zu erreichen. Die Untersuchungen wurden bewußt mit diesem in der Elektronenmikroskopie üblichen Hochvakuum durchgeführt. Damit

verzichtet man allerdings auf die Möglichkeit, leicht oxydierbare Substanzen — etwa Alkalimetalle mit ihrer kleinen Austrittsarbeit — einsetzen zu können. Die Grenzwellenlängen der noch verbleibenden beständigeren Metalle liegen alle im ultravioletten Spektralbereich. Aber selbst diese ändern sich noch. So zeigt Zink einen anfänglich raschen, später geringfügigeren Abfall der photoelektrischen Ausbeute, wie man aus Fig. 4a erkennt. Die Vergleichsstreifen wurden unter gleichen Bedingungen aufgenommen; sie unterscheiden sich nur durch verschiedene lange UV-Bestrahlungszeiten. Bringt man dagegen das frisch geschmirgelte Zink bereits vor der Bestrahlung mit Hilfe eines aufheizbaren Objekthalters auf höhere Temperatur und schaltet dann erst die Hg-Lampe ein, so ist die Intensitätsabnahme kleiner und geht wesentlich langsamer vor sich (Fig. 4b).

Das rasche Nachlassen der photoelektrischen Ergiebigkeit bei ungeheizten Zn-Präparaten ist nicht auf eine Oxydation der Oberfläche zurückzuführen, sondern auf das Wachstum kohlenstoffhaltiger Schichten an der Oberfläche durch Bestrahlung im Vakuum. Diese Erscheinung ist insbesondere bei Be-



Fig. 5. Quarzlinse mit C-Schicht

schuß mit Ionen oder Elektronen schon länger bekannt. Auch die durch UV-Bestrahlung aufgewachsenen Schichten können allerdings erst nach sehr langen Bestrahlungszeiten — direkt sichtbar werden. In Fig. 5 ist als Beispiel die im Vakuum angebrachte Quarzlinse der Beleuchtungsanordnung aufgenommen. Man blickt auf ihre plane Fläche, wo sich durch das UV im Laufe von Wochen die Kohlenstoffschicht bildete. Die veränderte Reflexion läßt den kreisförmigen Fleck in der Mitte deutlich sichtbar hervortreten.

Die Aufheizung stellt also ein Mittel zur Verhinderung des starken Ausbeuterückgangs einer Substanz dar. Die Möglichkeit einer Objektsäuberung ist damit aber noch nicht gegeben. Im Ionen-Emissionsmikroskop nach G. MÖLLENSTEDT und H. DÜKER¹¹, bei dem die Schichtbildung ebenfalls durch Aufheizung verhindert wird¹², bewirken die auftreffenden Ionen eine Selbstreinigung der Oberfläche durch allmählichen Objektabbau¹³. In unserem Fall ergibt sich durch den Ionenbeschuß eine Reinigungsmöglichkeit des Objektes, die dem Auflösungsvermögen des Mikroskops bei einer auftretenden Feinstruktur der Präparate angepaßt ist. Wir verwendeten eine Ionenquelle nach

¹¹ MÖLLENSTEDT, G., u. H. DÜKER: *Optik* **10**, 192 (1953).

¹² KELLER, M.: Diplomarbeit Tübingen 1954.

¹³ BAYH, W.: *Z. Physik* **151**, 281 (1958).

C. HAILER¹⁴, die im Prinzip so wie bei M. KELLER¹² gebaut war. Die Entladung wurde mit Luft bei einer Spannung von + 22 kV betrieben. Durch Anlegen der negativen Hochspannung an das Objekt werden die gebildeten Ionen nochmals nachbeschleunigt. Bei geschmigeltem und aufgeheiztem Zink stieg die Ausbeute durch den Ionenbeschuß etwa auf das Doppelte an. Wichtiger ist seine Anwendung allerdings bei solchen Präparaten, die mechanisch nicht behandelt werden können. N. E. L. HUGUENIN⁵ führte solche Untersuchungen durch.

4. Elektronenoptik und Gesamtaufbau

Die elektronenoptische Abbildung des Objektes erfolgt mit einem elektrostatischen Immersionsobjektiv nach E. BRÜCHE und H. JOHANNSSON¹⁵. Als Forderung an das Immersionsobjektiv kommt hier die Bestrahlung des Objektes mit ultraviolettem Licht hinzu. Bei einem Einfallswinkel des Mittelstrahles von 60° sollte aus Intensitätsgründen ein Projektionswinkel von 15° möglich sein. Dadurch erhält die Zwischenelektrode eine kegelförmige Gestalt. Wie man aus einer Arbeit von A. SEPTIER¹⁶ entnehmen kann, wird die Brennpunktsdistanz vom Objekt für eine auf Kathodenpotential liegende Zwischenelektrode auch bei günstigster Wahl der anderen Parameter so klein, daß unter Berücksichtigung der geometrischen Gegebenheiten sowie der mechanischen und elektrischen Stabilitätsforderungen der Brennpunkt in die Anodenbohrung zu liegen kommt. Damit nun in der Brennebene eine verschiebbare Blende angebracht werden kann, muß man eine Potentialabweichung der Zwischenelektrode von der Kathodenspannung in Kauf nehmen. Bei einer Objektentfernung von $2,2 \pm 0,3$ mm beträgt diese Abweichung 5 bis 10% und die Brennweite $9,5 \pm 0,5$ mm. Außer ihrer elektronenoptischen Funktion — Verbesserung der Abbildungseigenschaft durch Abschneiden der Randstrahlen¹⁷ — hat die Blende die wichtige Aufgabe, das durch die Elektrodenbohrungen auf Leuchtschirm und Photoplatte gelangende Streulicht zu reduzieren. Durch den Einbau eines Projektives ließ sich jetzt auch die Vergrößerung steigern. Das Leuchtschirmbild muß dabei allerdings noch so hell bleiben, daß eine Scharfstellung mit dem 20fach vergrößernden Einblickfernrohr möglich ist. Allein mit dem Objektiv überstreicht man einen Vergrößerungsbereich von 60 bis 90fach, zusammen mit einem Projektiv 400 bis 800fach.

Fig. 6 zeigt das Immersionsobjektiv mit der UV-Beleuchtungsanordnung im Schnitt. In Fig. 7 ist das Elektronen-Emissionsmikroskop photographiert.

¹⁴ HAILER, C.: Wiss. Veröff. Siemens-Werke **17**, 115 (1938).

¹⁵ BRÜCHE, E., u. H. JOHANNSSON: Z. Physik **151**, 281 (1958).

¹⁶ SEPTIER, A.: Ann. de Radioel. **9**, Nr. 38 (1954).

¹⁷ BOERSCH, H.: Z. techn. Phys. **23**, 129 (1942).

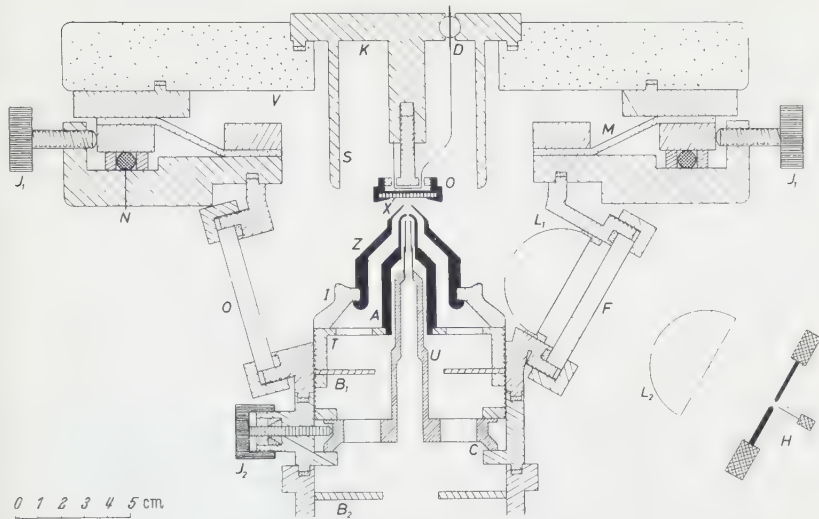


Fig. 6. Das Immersionssystem mit UV-Beleuchtungsanordnung (*A* Anode, *B* Blenden, *C + U* Blendenverschiebung, *D* Durchführung, *F + Ö* Fenster, *H* Hg-Lampe, *I + V* Isolatoren, *J* Justierschrauben, *K* Kathodeneinsatz, *L* Linsen, *M* Membran, *N* Kugellager, *O* Objekthalter, *S* Schutzzyliner, *T* Teller, *X* Präparat, *Z* Steuerelektrode)

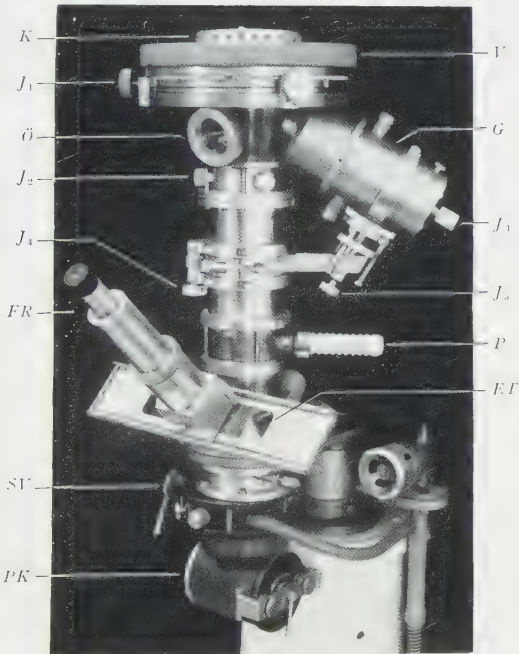


Fig. 7. Das Photoelektronen-Emissionsmikroskop (*ET* Einblick, *FR* Fernrohr, *G* Schutzgehäuse, *J* Justierschrauben, *K* Kathodeneinsatz, *Ö* Fenster, *P* Projektiv, *PK* Photoschleuse, *SV* Ventil, *V* Isolator)

Das Präparat X wird mittels einer Überwurfmutter an dem aufheizbaren und in der Höhe verstellbaren Objekthalter O befestigt. Der auf negativer Hochspannung liegende Kathodeneinsatz K trägt einen wegen der Drähte und Kanten notwendigen Sprühschutzzyylinder S und enthält außerdem die isolierte Durchführung D für die Heizung. Der Einsatz befindet sich in einem großen Tellerisolator V aus Vinidur, der für einen genügend langen Kriechweg innerhalb und außerhalb des Mikroskops sorgt. Die zwischen Eisenringen eingespannte Gummimembran M ermöglicht eine Horizontalverschiebung des Objekts, die über Justierschrauben J_1 erfolgt. Der verschiebbare Teil ist auf Kugeln N gelagert, wodurch trotz des Luftdrucks auf den großen Querschnitt eine ausreichende Beweglichkeit gewährleistet wird.

Der die Zwischenelektrode Z tragende Porzellanisolator I und die Anode A sind auf einem durchlöcherten Teller T befestigt, der über ein Gewinde vertikal verstellbar ist und zum Auskochen der justierbaren Elektroden herausgeschraubt wird. In die Anode greift von unten der die Blende tragende Turm U der Blendenverschiebung ein. Durch die breit gewählte Turmbasis C ist trotz der großen Höhe eine genügende Stabilität gewährleistet. Die Horizontalverschiebung erfolgt über Justierschrauben J_2 von außen; eine Vertikalverstellung ist dagegen nur in geflutetem Zustand möglich (nicht eingezeichnet).

Die 15° gegen die Senkrechte geneigte Öffnung \ddot{O} dient als Einblick, zur Aufnahme einer zweiten Strahlungsquelle, der Ionenspritze, eines Vakuumschabers oder einer kleinen Bedampfanlage. Der Ansatz für das unter 30° verlaufende Quarzglasfenster F ist auf die Kathodenmitte ausgerichtet und erlaubt den ungehinderten Eintritt eines Lichtbündels mit einem Projektionswinkel von 15° . Innerhalb befindet sich L_1 , eine der beiden Quarzlinen der Beleuchtungsanordnung.

Die andere Linse L_2 ist zusammen mit der Hg-Höchstdrucklampe H in einem zylindrischen Schutzgehäuse G (vgl. Fig. 7) untergebracht. Ihre Entfernung zur Lampe kann über ein Gestänge an einer Schraube J_3 eingestellt werden. Das ganze Lampengehäuse läßt sich über zwei Justierschrauben J_4, J_5 um die Achse des Mikroskops schwenken und in der Höhe verschieben. Damit sind die für eine optimale Einstellung der Beleuchtungsanordnung erforderlichen Freiheitsgrade gegeben.

Das neben den Elektroden durch Vakuumöffnungen in T und C nach unten gelangende Licht wird von Blenden B_1 und B_2 mit Zentralbohrungen aufgefangen. Unterhalb eines Zwischenrohres befindet sich das Projektiv P , der Einblickteil ET mit dem Fernrohr FR und die Photokammer PK , die durch das Schiebeventil SV vom übrigen Mikroskopraum abgetrennt werden kann.

5. Anwendungen und Ergebnisse

Zur Erprobung des Photo-Elektronenmikroskops wurden zunächst geschmirgelte Oberflächen verschiedener Metalle aufgenommen, deren langwellige Grenze in unbearbeitetem Zustand zwischen 3200 \AA und 2500 \AA liegt. Diese Metalle sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

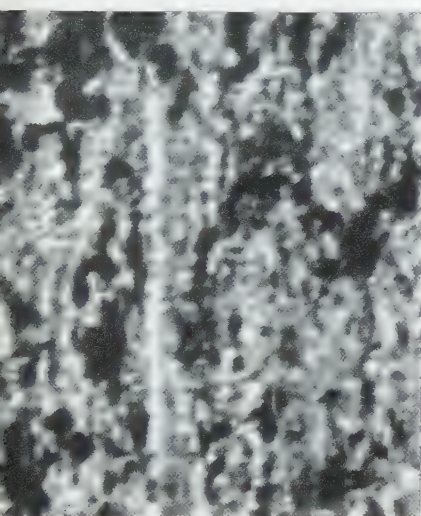
Als UV-Quelle diente eine Quecksilber-Höchstdrucklampe OSRAM HBO 107. Ihre Intensität reichte aus, um z.B. Elektronenbilder einer geschmirgelten Zink- bzw. Cadmium-Oberfläche bei einer Beschleunigungsspannung von 40 kV 340- bzw. 225fach vergrößert auf dem Leucht-

Tabelle 1. Grenzwellenlänge λ_{gr} verschiedener Metalle nach D'ANS-LAX¹⁸

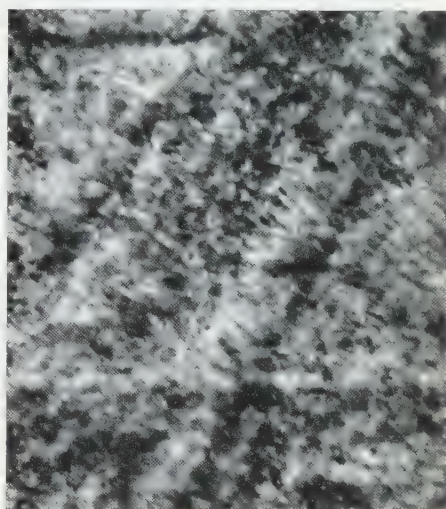
Metall	Al	Ag	Cd	Co	Cu	Cu—Be	Fe	Mo
λ_{gr} [Å]	2910	2610	3030	2950	2880	—	2600	2990

Metall	Ni	Sn—Pb	Ta	Ti	W	Zn	Zr
λ_{gr} [Å]	2490	—	3000	3150	2770	2910	2910

schirm zu beobachten und in 680- bzw. 450facher Vergrößerung bei einer Belichtungszeit von 30 bzw. 12 sec auf Kranz-Reproplatten aufzunehmen (Fig. 8a und 8b).



a



b

Fig. 8a u. b. Lichtelektrische Oberflächenaufnahmen geschmirgelter Metalle: a Zn 30 sec bel., $V_{eo} = 680$, $V_g = 4500$; b Cd 12 sec bel., $V_{eo} = 450$, $V_g = 3600$

Die Fig. 9 gibt die Oberfläche eines angeätzten perlitischen Stahlschliffes in 420facher elektronenoptischer Vergrößerung bei einer Belichtungszeit von 75 sec wieder. Die lamellenartige Struktur der Karbideinschlüsse ist deutlich zu erkennen*.

Sehr interessant sind lichtelektrische Abbildungen von Zink-Einkristall-Spaltflächen, die sich wegen der Sprödigkeit des Materials bei tiefen Temperaturen leicht herstellen lassen. Infolge ihrer einkristallinen Struktur sind solche Flächen gegenüber einer Oxydation viel

* Das Präparat verdanke ich Herrn Dr. PEPPERHOFF, Forschungsinstitut Mannesmann, Duisburg.

¹⁸ D'ANS, J., u. E. LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 1943.

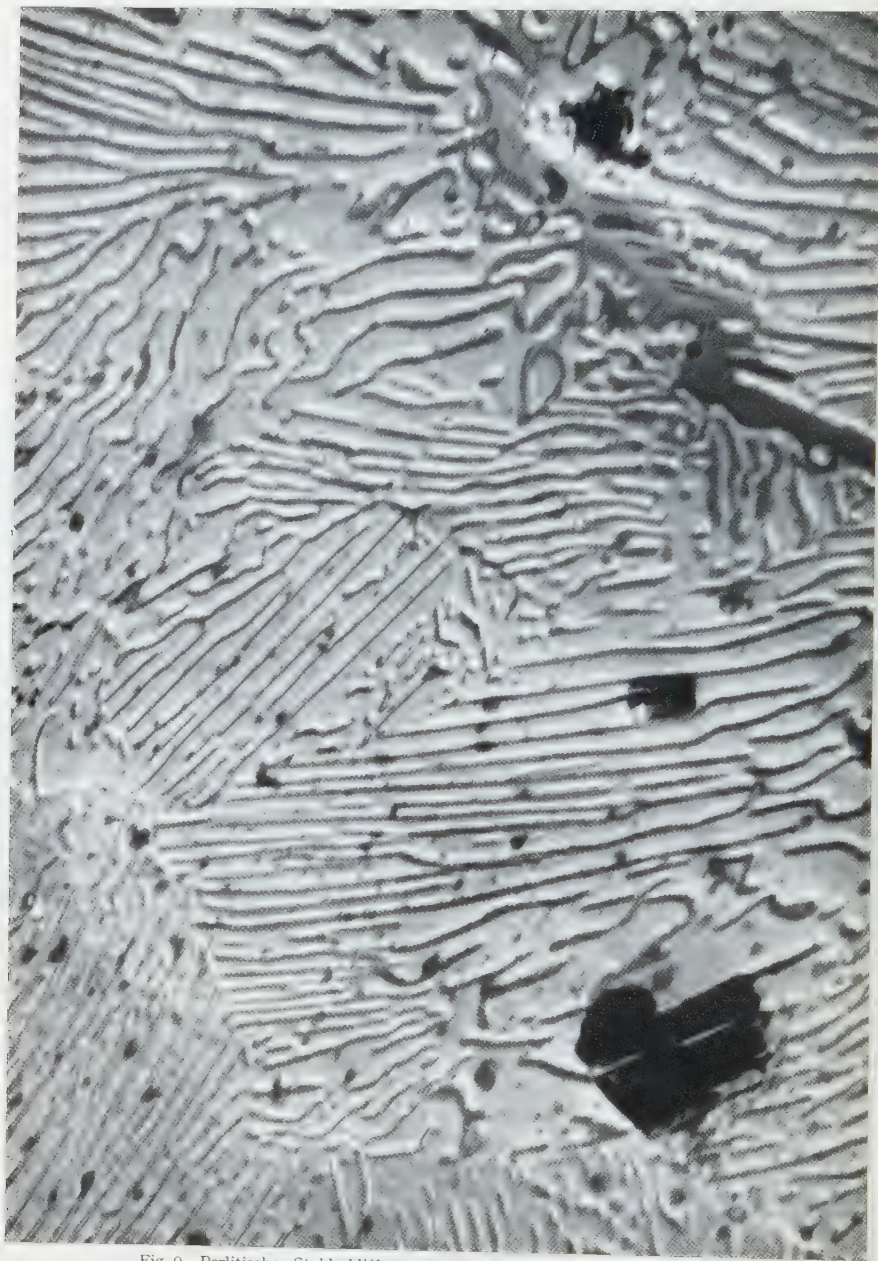


Fig. 9. Perlitischer Stahlschliff, angeätzt; 75 sec bel., $V_{eo}=420$, $V_g=1800$

beständiger als polykristallines Zink. Sie behalten daher ihre Emissionsfähigkeit über lange Zeiten bei. So wurde die Fig. 10 erst zwei Jahre

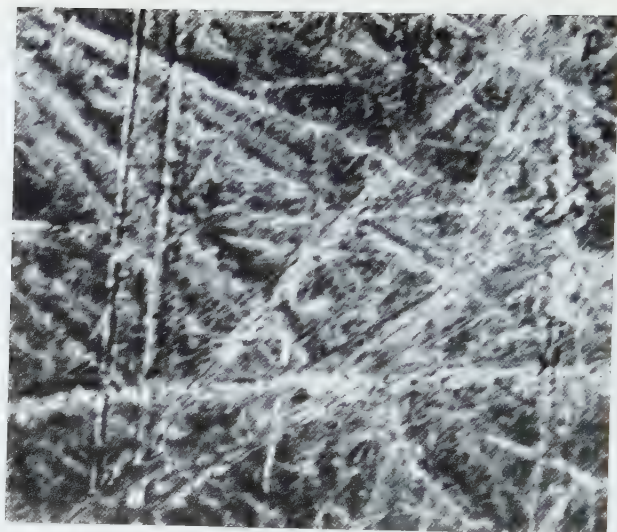
nach der Spaltung des Kristalls aufgenommen. Die dunklen, keilartigen Gebiete, deren Spitzen meist sehr definiert an den Rändern von Bruchzonen ansetzen, fallen besonders durch ihren Emissionsunterschied gegenüber dem leicht körnigen Untergrund auf.

Ersetzt man die Hg-Lampe mit ihrer Bestrahlungsoptik aus Quarzglas durch die auf S. 4 beschriebene Wasserstoff-Entladungslampe mit LiF-Abschlußfenster, so ergeben sich auf Grund der Verschiedenheit

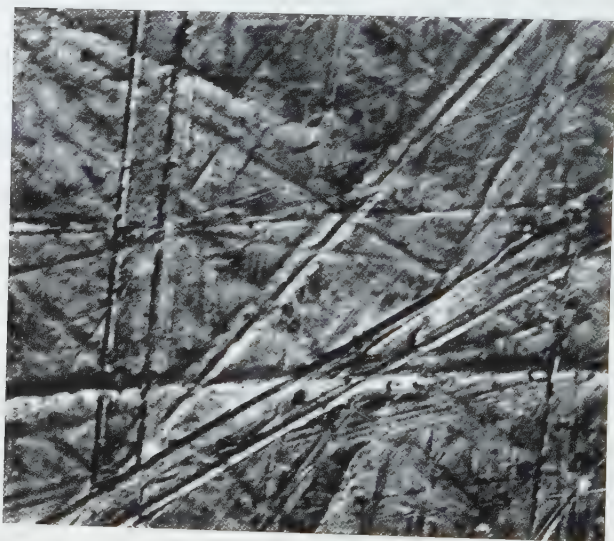


Fig. 10. Zink-Einkristall-Spaltfläche: 1,5 sec bel., $V_{00} = 80$, $V_g = 400$

der mitwirkenden UV-Spektralbereiche erhebliche Unterschiede in der Objektdifferenzierung. In Fig. 11a ist die Oberfläche eines geschmigelten Zink-Plättchens mit der Hg-Lampe aufgenommen. In Fig. 11b wurde die gleiche Objektstelle mit der Wasserstofflampe bestrahlt, die für diese Vergleichsaufnahmen an der noch freien Mikroskopöffnung (Ö in Fig. 6 und 7) befestigt war. Gegenüber der Fig. 11a mit großen lokalen Schwankungen in der Elektronen-Emission erscheint die Fig. 11b weit weniger differenziert. Der Bildeindruck ist hier ausgeglichener und plastischer. Durch Parallelaufnahmen von Titan-, Zirkon- und Stahloberflächen wurden diese Beobachtungen bestätigt. Während also bei einer Quelle, deren ausgestrahlte Wellenlängen nur wenig kürzer als die Grenzwellenlänge der elektronenemittierenden Substanz sind, die örtlichen Emissionsunterschiede infolge Materialdifferenzierung stark hervorgehoben werden, verschwinden diese bei hinreichend kurzwelliger



a



b

Fig. 11 a u. b. Vergleichsaufnahmen von geschmigeltem Zink: a Mit der Hg-Lampe 0,8 sec bel., $V_{eo} = 70$, $V_g = 600$; b mit der H-Lampe 40 sec bel., $V_{eo} = 70$, $V_g = 600$

Bestrahlung, bei der sich die Differenz zur Grenzwellenlänge verschiedener Materialien immer mehr erniedrigt. Dafür wird dann das Oberflächenrelief um so eindrucksvoller und detaillierter herausgearbeitet.

Fig. 12 zeigt Kondensationskeime von aufgedampftem Zink auf einer massiven Zinkunterlage. Das Zink wurde hierzu in einem Mikroskop-

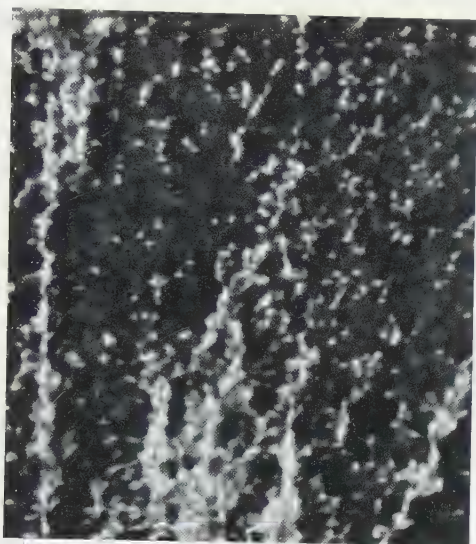


Fig. 12. Aufgedampftes Zink auf Zinkunterlage: 12 sec bel., $V_{eo} = 200$, $V_g = 2500$



Fig. 13. Goldsonde im Schwingungsbauch einer stehenden Lichtwelle nach Aufheizen auf 100°C : 7 sec bel., 50μ -Blende, $V_{eo} = 680$, $V_g = 6000$

ansatz verdampft und konnte durch ein Blendensystem auf die Kathode gelangen, ohne sich im übrigen Mikroskopraum niederzuschlagen.

Von besonderem Interesse ist die erreichte *Auflösung* des photoelektrischen Emissionsmikroskops. Nach A. RECKNAGEL¹⁹ gilt in erster

¹⁹ RECKNAGEL, A.: Z. Physik **120**, 331 (1943).

Näherung für die Auflösungsgrenze $\delta = \varepsilon/E$ mit ε als Voltäquivalent der wahrscheinlichsten Austrittsenergie der Elektronen und E als elektrostatischer Feldstärke vor der Kathode. ε beträgt in unserem Fall etwa 0,4 bis 1 V²⁰, wenn man als untere Grenzwellenlänge 2500 Å und als obere 3000 bis 3800 Å (bei mechanisch bearbeiteten Metallflächen — vgl. ²¹) ansetzt. Mit $\varepsilon = 1$ V und $E = 40$ kV/cm ergibt sich $\delta = 2500$ Å.

Durch Einsetzen einer Aperturblende erreichten wir praktisch eine Auflösungsgrenze von 1000 Å. Fig. 8a zeigt eine Aufnahme, bei der eine solche Auflösung nachgewiesen wurde. In Fig. 13 wurde eine Dielektrikumsschicht, die auf einer Aluminiumunterlage liegt, mit Gold bedampft und aufgeheizt. Bei passender Wahl der Schichtdicke des Dielektrikums wird die Emission durch das Feld stehender Lichtwellen so verstärkt²², daß für die hohe elektronenoptische Vergrößerung genügend Photoelektronen ausgelöst werden. Aus einem Vergleich zweier hochvergrößerter Parallelaufnahmen folgt auch hier eine aufgelöste Distanz von 1000 Å. In einem Beispiel konnten sogar 700 Å erreicht werden.

Wir sehen also, daß man sich jetzt auch beim lichtelektrischen Abbildungsverfahren in der Nähe einer Auflösung von 500 Å befindet, die beim Ionenbeschuß mit einem elektrostatischen Immersionssystem erreicht worden ist²³. Schwierigkeiten macht allerdings das Scharfstellen auf dem Leuchtschirm bei der geringen Intensität. Das ändert sich natürlich sofort, wenn man die Bestrahlungsstärke auf dem Präparat erhöht, sei es durch eine Lichtquelle höherer Strahlungsdichte, eine verbesserte Beleuchtungsoptik oder durch Ansetzen mehrerer Strahlungsquellen. Erst dann wird auch das mit dem Immersionsobjektiv erreichbare Auflösungsvermögen voll ausgenutzt werden können. Arbeiten in dieser Richtung sind im Gange.

Anregung und Förderung dieser Arbeit verdanke ich Herrn Prof. Dr. G. MÖLLENSTEDT.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, danke ich für Unterstützung und apparative Leihgaben. Ferner wurde die Arbeit mit Mitteln durchgeführt, die dem Inhaber des Lehrstuhls für Experimentelle und Angewandte Physik der Universität Tübingen von der Research Corporation, New York, zur Verfügung gestellt wurden.

²⁰ LUKIRSKY, P., u. S. PRILEZAEV: Z. Physik **49**, 236 (1928).

²¹ EDLINGER, W., u. H. MÜLLER: Österr. Akad. Wiss., Naturw. Kl. S. 89, 1954.

²² MÖLLENSTEDT, G., R. SPEIDEL u. W. KOCH: Z. Physik **149**, 377 (1957).

²³ MÖLLENSTEDT, G., H. DÜKER, M. KELLER u. W. BAYH: Optik **13**, 380 (1956).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Tübingen

Präzisionsmessung der Gitterkonstante an Germanium-Einkristallen nach Kossel und van Bergen

Von

GÜNTHER MACK

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 22. April 1958)

Die Messung der Gitterkonstante von einkristallinem Germanium nach der Kompensationsmethode von KOSSEL und VAN BERGEN ergibt mit $\text{NiK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,65782 \text{ \AA}$) bei einer Kristalltemperatur von $20,00^\circ \text{ C}$ folgende Ergebnisse:

reinstes Material: $a_{20} = 5,65735 \pm 0,00005 \text{ \AA}$,

hochdotiertes Material: $a_{20} = 5,65731 \pm 0,00008 \text{ \AA}$.

Die angegebenen Unsicherheiten sind maximale Versuchsfehler.

Die größte systematische Unsicherheit liegt im Wellenlängenwert begründet und ist mit dem maximalen Versuchsfehler vergleichbar.

Beim Vergleich mit Messungen anderer Autoren zeigt sich, daß sich Unterschiede in den verwendeten Dispersionstheorien in der letzten Stelle noch geltend machen. Die Anwendung einer einheitlichen Dispersionstheorie ist notwendig.

Nach Umrechnung auf die Hönlische Form der Kallmann-Markschen Dispersionstheorie ergibt sich Übereinstimmung der Messungen mit denen von STRAUMANIS und AKA sowie von SMAKULA und KALNAJS.

I. Einführung

Präzisionsmessungen der Gitterkonstante von Germanium wurden bisher nur an Pulvern durchgeführt (STRAUMANIS und AKA [1], SMAKULA und KALNAJS [2]).

Gegenüber anderen Röntgenpräzisionsverfahren besitzt die Methode von KOSSEL und VAN BERGEN [3] bis [6] verschiedene bemerkenswerte Vorteile:

Weil das Kristallgebäude selbst als Winkelmesser dient, fallen Teilkreisfehler fort. Das angewandte Lochkameraprinzip erübrigt Absorptionskorrekturen. Man ist bei Einkristallen frei von Unsicherheiten über die anzubringende Brechungskorrektur. Gegenüber Pulvermethoden erübrigen sich verschiedene Präparationsmethoden, die Einfluß auf die Meßresultate haben können.

Aus diesem Grunde wurden mit dieser Methode Messungen an Germanium-Einkristallen durchgeführt, über welche in der vorliegenden Arbeit berichtet wird.

II. Präzisionsmessungen an Germanium

Die reinsten Kristalle, die vermessen wurden, waren Scheiben von Germanium-Einkristallen, die aus chemisch vorgereinigtem und 7fach zonengereinigtem Germanium nach CZOCHRALSKI im Hochvakuum gezüchtet waren*. Die Normalen der Scheiben lagen in den kristallographischen Richtungen [111] und [001]. Messungen wurden an reinstem Material und an solchem von $1\Omega \cdot \text{cm}$ n -Leitfähigkeit durchgeführt.

Germanium kristallisiert wie Diamant im kubischen System $K4$. Folgende Reflexpaare erwiesen sich für die Messungen als geeignet.

Tabelle 1. Koinzidenzpaare für Germanium

Netzebenen	Zone	Strahlung und Wellenlänge	Winkel der Netzebenen	Geeignet für
(135)/(531)	$[\bar{1} \ 2 \ \bar{1}]$	NiK α_1 1,65782 Å	$57^\circ 7' 17,94''$	(111)-Ebene
(135)/(026)	$[\bar{1}\bar{4} \ 3 \ 1]$	NiK α_1 1,65782 Å	$50^\circ 6' 6,09''$	(001)-Ebene

(Wellenlängen nach BEARDEN in LONSDALE [7].)

Die Anordnung zur Gitterkonstantenmessung ist im wesentlichen dieselbe, wie sie VAN BERGEN [5], [6] und ANCKER [8], [9] verwendet haben. Hier soll nur noch auf einen Punkt hingewiesen werden: Die endliche Breite des Kameraspaltkopfes bedingt, daß der Spalt nicht direkt auf dem Kristall aufsitzen kann. Die beiden Reflexe eines Koinzidenzpaares stammen daher nicht exakt von ein und derselben Kristallstelle. Eine wesentliche Verbesserung brachte eine Spaltkonstruktion, bei der auf eine übliche Spaltführung verzichtet wurde und dafür schmale Spaltbacken an dem nach vorne spitz zulaufenden Spaltrohr fest montiert wurden. Kleine Spaltveränderungen wurden so vorgenommen, daß das geschlitzte Spaltrohr federnd zusammengedrückt wurde. Die Spaltabmessungen waren: Breite 0,075 mm, Höhe 0,8 mm. Die Spaltrohlänge betrug $l = 317,745 \pm 0,005$ mm. Die Temperatur des Kristalls wurde mit Hilfe eines Wasserthermostaten auf $22,00 \pm 0,04^\circ \text{C}$ konstant gehalten.

Die Brechungskorrektur. Da für Germanium keine Messung des Brechungsindex für NiK α -Strahlung vorliegt, muß er berechnet werden. Für die Abweichung δ des Brechungsindex $n = 1 - \delta$ von 1 ist unter der Voraussetzung, daß alle Elektronen, die zur Dispersion beitragen,

* Für das Kristallmaterial bin ich der Telefunken GmbH in Ulm zu Dank verpflichtet.

frei sind, nach der klassischen Disperionstheorie

$$\delta_0 = \frac{e^2}{2\pi m c^2} \cdot \varrho \cdot L \frac{Z}{M} \cdot \lambda^2$$

(Elektrostatisches cgs-System, sämtliche Größen in üblicher Bezeichnungsweise).

Da man sich in den meisten röntgenspektrometrischen Fällen mit der benutzten Wellenlänge in der Nähe der K -Absorptionskanten der untersuchten Stoffe befindet, ist es nicht angebracht, diese einfache Theorie zu verwenden. Eine von KALLMANN und MARK im Anschluß an die Lorentz-Plancksche Theorie aufgestellte Dispersionsformel berücksichtigt die Struktur der Absorptionskante [10], [11]. Darüber hinaus berechnete HÖNL die quantenmechanischen Oszillatorenstärken der einzelnen Atomelektronen und damit die effektive Zahl der in Rechnung zu setzenden Dispersionselektronen [12]. Für die K -Elektronen von Germanium ergibt sich ein effektives Z_K von 1,3. Die Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Werte von δ nach den einzelnen Theorien, berechnet für $\text{NiK}\alpha_1$ -Strahlung an Germanium.

Tabelle 2. Vergleich der Dispersionstheorien. δ -Werte für $\text{NiK}\alpha_1$ an Ge

Einfache klassische Theorie	LORENTZ-PLANCK	KALLMANN-MARK	HÖNL
$17,4 \cdot 10^{-6}$	$15,8 \cdot 10^{-6}$	$16,0 \cdot 10^{-6}$	$16,5 \cdot 10^{-6}$

Bei dem verwendeten Strahlengang der Kossel-van Bergenschen Methode liegen einfallender und reflektierter Röntgenstrahl nicht symmetrisch zur Normalen der Kristalloberfläche. Mit der Brechungskorrektur für unsymmetrischen Fall (EWALD [13]) hat man im hier vorliegenden Fall des senkrechten Strahlaustritts

$$\Delta a_{\text{Br}} = a \cdot \delta \quad (a = \text{Gitterkonstante}).$$

Mit dem Brechungsindex nach HÖNL erhält man die Brechungskorrektur

$$\Delta a_{\text{Br}} = 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ \AA},$$

im Sinne einer Vergrößerung des Gitterkonstantenwertes.

Temperaturkorrektur. Die Kristalltemperatur war $22,00^\circ \text{C}$. Mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\beta = 6,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

wird durch

$$\Delta a_t = -6,9 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$$

auf $20,00^\circ \text{C}$ umgerechnet.

Meßergebnisse. Als Aufnahmematerial dienten Kontrastplatten. Die untersuchten Germaniumkristalle lieferten durchweg ungestörte Röntgenreflexe.

Die Halbwertsbreite der $\text{NiK}\alpha_1$ -Linie für $\text{Ge}(135)$ -Reflexe betrug auf den Aufnahmen 0,22 mm. Unter dem Komparator sind solch breite Linien nur sehr unsicher zu vermessen, da die Schätzung des Linienmaximums subjektiv ist. Darum wurden die Aufnahmen mit einem Registrierphotometer in der Übersetzung 1:250 photometriert und die Linienmaxima durch Konstruktion und Extrapolation der Linienmitten in verschiedenen Höhen ermittelt. Eine Reproduzierbarkeit der Abstandsmessung an einer und derselben Aufnahme von $\pm 5 \mu$ wurde leicht erreicht. Diese Meßunsicherheit lag unterhalb der Streuung der einzelnen Aufnahmen und ist daher befriedigend.

1. *Hochreines Material.* Die Tabelle 3 gibt eine Meßreihe. Die Orientierung der Scheibenachse war $[111]$, Koinzidenzpaar $(135)/(531)$.

Tabelle 3. Meßdaten von reinstem Germanium

Aufnahme-Nr.	x (mm)	a (Å)	$\Delta a = a - \bar{a}$ (Å)
1	14,942	5,657 308	$-0,41 \cdot 10^{-4}$
2	52	59	0,10
3	51	52	0,03
4	49	43	$-0,06$
5	44	17	$-0,32$
6	50	47	$-0,02$
7	50	48	$-0,01$
8	51	51	0,02
9	52	55	0,06
10	49	42	$-0,07$
11	59	96	0,47
12	54	70	0,21

Mittelwert: $\bar{a} = 5,657349 \text{ Å}$.

Mittlerer Fehler dieser Meßreihe: $\overline{\Delta a} = \pm 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ Å}$.

Maximaler Fehler dieser Meßreihe: $\Delta a_{\max} = \pm 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ Å}$.

Als Mittelwert aus dieser und zwei weiteren Meßreihen an demselben Kristall ergibt sich für $20,00^\circ \text{ C}$:

$$\bar{a} = 5,657346 \text{ Å}$$

$$\overline{\Delta a} = \pm 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ Å}$$

$$\Delta a_{\max} = \pm 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ Å}.$$

2. *Niederohmiges Material.* Eine Meßreihe gibt Tabelle 4. Die Orientierung der Scheibenachse war $[001]$, Koinzidenzpaar $(135)/(02\bar{6})$.

$$\bar{a} = 5,657309 \text{ Å}$$

$$\overline{\Delta a} = \pm 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ Å}$$

$$\Delta a_{\max} = \pm 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ Å}$$

Tabelle 4. Meßdaten von niederohmigem Germanium

Aufnahme-Nr.	x (mm)	a (Å)	$\Delta a = a - \bar{a}$ (Å)
1	10,425	5,657 224	$-0,85 \cdot 10^{-4}$
2	40	290	$-0,19$
3	49	328	$0,19$
4	45	310	$0,01$
5	47	318	$0,09$
6	46	313	$0,04$
7	48	321	$0,12$
8	46	317	$0,08$
9	56	359	$0,50$

Fehlerquellen. Die Fehlerquellen lassen sich in 2 Gruppen einteilen: Versuchsfehler und versuchsfremde Fehler. Sie lassen sich wie folgt abschätzen.

1. Versuchsfehler:

a) Streuung der Werte des Linienabstandes x . Die maximale Streuung ergibt ein $\Delta a_x = \pm 5,0 \cdot 10^{-5}$ Å.

b) Die Unsicherheit der Spaltrohlänge l ergibt ein $\Delta a_l = \pm 0,2 \times 10^{-5}$ Å.

c) Die Temperaturunsicherheit von $\Delta t = \pm 0,04^\circ \text{C}$ ergibt $\Delta a_t = \pm 0,2 \cdot 10^{-5}$ Å.

2. Versuchsfremde Fehler:

d) Nach LONSDALE [7] ist der sicherste Wert für die Wellenlänge von $\text{NiK}\alpha_1$ der Wert von BEARDEN mit einem $\Delta \lambda = \pm 1 \cdot 10^{-5}$ Å. Damit wäre $\Delta a_\lambda = \pm 3,4 \cdot 10^{-5}$ Å. Vergleicht man mit der vollständigeren Wellenlängenskala von CAUCHOIS-HULUBEI (s. LONSDALE [7]), so hat man $\lambda = 1,65784$ Å, also gegenüber BEARDEN mit $\lambda = 1,65782$ Å einen um $\Delta \lambda = 2 \cdot 10^{-5}$ Å höheren Wert. Damit würde sich ergeben: $\Delta a_\lambda = \pm 6,8 \cdot 10^{-5}$ Å.

e) Die Brechungskorrektur. Nimmt man für δ eine Unsicherheit von $\Delta \delta = \pm 1 \cdot 10^{-6}$ an (vgl. Tabelle 2), so ist $\Delta a_\delta = \pm 0,6 \cdot 10^{-5}$ Å.

f) Die Literaturangaben für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Germanium schwanken etwas. Mit $\Delta \beta = \pm 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ist $\Delta a_\beta = 0,5 \cdot 10^{-5}$ Å.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich unter den Versuchsfehlern die Unsicherheit der Linienabstände am stärksten auswirkt. Bei den versuchsfremden Fehlerquellen überwiegt der Einfluß des Wellenlängenwertes. Beide Unsicherheiten sind von ähnlicher Größe. Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die Meßergebnisse und Unsicherheiten.

Tabelle 5. *Meßergebnisse und Unsicherheiten*

Probe	Koinzidenzpaar	a_{20} (Å)	Versuchsfehler		max. abs. Fehler
			Δa (Å)	Δa_{\max} (Å)	$\Delta a_{\max \text{ abs.}}$ (Å)
Reinst Niederohmig	(135)/(531)	5,657 346	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-5}$
	(135)/(026)	5,657 309	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-5}$

Vergleich mit Messungen anderer Autoren. In Tabelle 6 sind die veröffentlichten Werte zusammengestellt.

Tabelle 6. *Zusammenstellung und Umrechnung bekannter Präzisionsmessungen*

Autor	$a_{\text{orig.}}$ (Å) (Temperatur)	a_{20} (Å)	a_{20} (Å)
		λ nach BEARDEN δ original	λ nach BEARDEN δ nach HÖNL
STRAUMANIS und AKA . .	$5,65748 \pm 4 \cdot 10^{-5}$ (20,00° C)	5,657 41	5,657 38
SMAKULA und KALNAJS . .	$5,65754 \pm 3,4 \cdot 10^{-5}$ (25,00° C)	5,657 37	5,657 36
Verfasser	$5,65735 \pm 5 \cdot 10^{-5}$ (20,00° C)		5,657 35

Die Spalte 2 gibt die Originalwerte mit Meßtemperaturen. Um die eigenen Messungen mit den anderen zu vergleichen, sind Umrechnungen notwendig.

1. Sämtliche Messungen werden auf 20,00° C reduziert.
2. STRAUMANIS und AKA beziehen ihre Messungen noch nicht auf die neue Wellenlängenskala von BEARDEN. Ihre Messungen werden gleichzeitig auf diese umgerechnet (Spalte 3).
3. Auf die Brechnungskorrektur ist noch besonders hinzuweisen. STRAUMANIS und AKA verwenden die bei Pulvermessungen übliche symmetrische Form der Korrektur nach STENSTRÖM [14]. Den Brechungsindex berechnen sie nach der klassischen Dispersionstheorie unter Verwendung des Näherungswertes $Z/M=2$. SMAKULA und KALNAJS korrigieren wohl ähnlich. Sie teilen nur die Höhe der Korrektur mit. Alle Werte wurden mit Brechungsindices nach der Theorie von HÖNL korrigiert (Spalte 4).

MOELLER hat schon darauf hingewiesen, daß die symmetrische Korrektur bei Pulvermessungen zu Fehlern führen kann, da die Einfallswinkel gegenüber den Kristalloberflächen bei den verschiedenen Kriställchen eines Pulvers statistisch verteilt sind. Eine Summierung über die wirkliche Verteilung der Einfallswinkel ist nicht möglich. Die symmetrische Korrektur liefert zu hohe Gitterkonstantenwerte, und die Unsicherheit kann unter Umständen die bei Pulver-

messungen übliche Fehlergrenze übersteigen (FROHNMEYER und GLOCKER [16]). Qualitativ steht dies in Übereinstimmung damit, daß die auf einheitliche Temperatur, Wellenlängenskala und Dispersionstheorie umgerechneten Werte der anderen Autoren noch um 1 bis $3 \cdot 10^{-5}$ Å über dem des Verfassers liegen. Die Unterschiede liegen aber innerhalb der Versuchsfehler aller Autoren. Fig. 1 veranschaulicht die Verhältnisse graphisch.

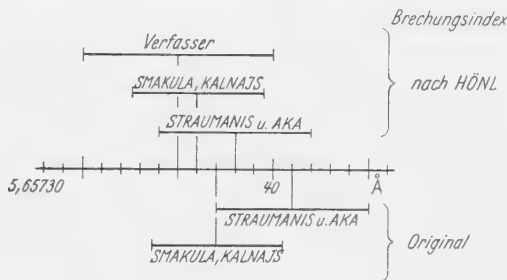


Fig. 1. Vergleich der verschiedenen Präzisionsmessungen

Meinem verstorbenen Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. KOSSEL, der diese Arbeit angeregt und bis kurz vor seinem Tode gefördert hat, gedenke ich in Verehrung und Dankbarkeit. Wertvolle Anregungen und Diskussionen verdanke ich dem ebenfalls früh verstorbenen Herrn Prof. Dr. J. MALSCH sowie Herrn Prof. Dr. M. RENNINGER.

Literatur

- [1] STRAUMANIS, M.E., and E.Z. AKA: J. Appl. Phys. **23**, 330 (1952). — [2] SMAKULA, A., and J. KALNAJS: Phys. Rev. **99**, 1737 (1955). — [3] KOSSEL, W.: Ann. Phys. **26**, 533 (1936). — [4] KOSSEL, W.: Ergebn. exakt. Naturw. **16**, 295 (1937). — [5] BERGEN, H. VAN: Ann. Phys. **33**, 737 (1938). — [6] BERGEN, H. VAN: Ann. Phys. **39**, 553 (1941). — [7] LONSDALE, K.: Acta crystallogr. **3**, 400 (1950). — [8] ANCKER, B.: Ann. Phys. **12**, 121 (1953). — [9] ANCKER, B.: Ann. Phys. **12**, 145 (1953). — [10] KALLMANN, H., u. H. MARK: Ann. Phys. **82**, 585 (1927). — [11] PRINS, J.A.: Z. Physik **47**, 479 (1928). — [12] HÖNL, H.: Z. Physik **84**, 1 (1933). — [13] EWALD, P.P.: Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XXIV/2, in A.E. LINDH, S. 94. 1930. — [14] STENSTRÖM, W.: Diss. Lund 1919. — [15] MOELLER, K.: Z. Kristallogr. **97**, 170 (1937). — [16] FROHNMEYER, G., u. R. GLOCKER: Acta crystallogr. **6**, 19 (1953).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Tübingen

Röntgenpräzisionsuntersuchungen an legierten Germanium-Indium- pn -Übergängen

Von

GÜNTHER MACK

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. April 1958)

Es wird über Röntgenpräzisionsuntersuchungen mit der Kompensationsmethode von KOSSEL und VAN BERGEN an legierten Ge-In- pn -Übergängen berichtet.

In der Legierungszone ist das Ge-Gitter gegenüber dem Basismaterial um $\Delta a/a_0 = 3 \cdot 10^{-5}$ aufgeweitet. Daraus ergibt sich eine In-Konzentration von $N_{\text{In}} = 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ in Übereinstimmung mit Werten, die aus Widerstandsmessungen an In-gesättigtem Germanium bekannt sind.

Die n -Zone des legierten pn -Übergangs ist im Rahmen der Genauigkeit der Methode frei von Gitterstörungen, soweit solche mit der verwendeten Lochkameraanordnung erfaßt werden können.

Der rekristallisierte Teil des pn -Übergangs besitzt durchweg die Textur des Basiskristalls, das Gitter ist aber bis unmittelbar an die pn -Grenze heran merklich gestört. Es traten Verwerfungen bis zu 13 Winkelminuten auf.

Die Grenze der Genauigkeit, mit der die untersuchten Kristallbereiche bezüglich der pn -Grenze lokalisiert werden konnten, liegt in der endlichen Eindringtiefe der Röntgenstrahlen begründet und beträgt einige μ .

A. Einführung

Eine Vielzahl wichtiger elektrischer Eigenschaften von Halbleitern ist in hohem Maße strukturempfindlich. Korngrenzen und Versetzungen rufen zum Teil unkontrollierbare Schwankungen und Störungen hervor und setzen den Eigenschaften von Halbleiterelementen Grenzen. In Germanium besitzen Versetzungen und Korngrenzen Akzeptorcharakter und machen sich demnach vorwiegend in n -leitendem Material bemerkbar, z. B. durch erhöhte Rekombinationsgeschwindigkeit, Rauschen u. a.

Die Struktur von einkristallinen pn -Schichten ist darum von erheblichem physikalischem Interesse. Das Ziel der im folgenden beschriebenen Experimente war es, Röntgenpräzisionsuntersuchungen an legierten Ge-In- pn -Übergängen durchzuführen, um über Gitterstörungen und deren Lage zur pn -Grenze Auskunft zu erhalten.

Herstellung und Aufbau eines solchen pn -Übergangs lassen sich in großen Zügen wie folgt beschreiben [1], s. Fig. 1. Man bringt auf eine einkristalline, n -leitende Germaniumscheibe Indium auf und erhitzt einige Minuten auf 400 bis 600° C. Das flüssige Indium löst dabei einen Teil der Germaniumoberfläche ab. Da Germanium und Indium im

festen Zustände fast unlöslich ineinander sind, rekristallisiert beim Wiederabkühlen zuerst Germanium auf der Basis wieder aus. Dabei werden aber doch so viele Indium-Atome ins Germaniumgitter eingebaut, daß der rekristallisierte Teil ausreichende p -Leitfähigkeit besitzt. Bei dieser Rekristallisation ist es wesentlich, daß die Rekristallisationskeime durch die einkristalline Basis gegeben sind, so daß ein einkristalliner p - n -Übergang entsteht. Die p - n -Grenze fällt bei dieser Herstellungs-

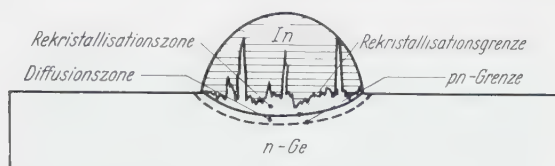


Fig. 1. Aufbau eines legierten Ge-In- p - n -Übergangs, schematisch

methode nicht genau mit der Rekristallisationsfront zusammen. Ein merklicher Teil Indium diffundiert in das Basismaterial ein und verschiebt die p - n -Grenze um einige bis einige 10 Å.

B. Experimentelles

Die Methode von KOSSEL und VAN BERGEN wurde in einer vorangehenden Arbeit [2] zur Präzisionsmessung der Gitterkonstanten von Germanium-Einkristallen verwendet. Wegen ihrer hohen Auflösung eignet sie sich besonders zum Studium von Gitterstörungen. Gitterkonstante und Gitterstörungen, wie Reflexverbreiterungen und Reflexaufspaltungen, lassen sich gleichzeitig an ein und derselben Kristallstelle erfassen.

Die legierten Ge-In-Proben waren aus n -Germanium mit einem spezifischen Widerstand von 10 bis 14 $\Omega \cdot \text{cm}$ hergestellt. Die Orientierung der Scheibenachse fiel mit der kristallographischen [111]-Richtung zusammen. Der Durchmesser der Scheiben betrug 12 bis 14 mm, die Dicke 0,3 bis 0,4 mm. Die halbkugelig aufgelegten Indium-Pillen waren 2,5 bis 4 mm im Durchmesser und waren bei 480 bis 580° C in 6 min aufgelegt*.

Zuerst wurde auf der Germanium-Seite der Proben die Gitterkonstante gemessen. Dann wurde die Germaniumscheibe gegenüber der Indium-Pille muldenförmig abgeätzt (1 Teil HF, 2 Teile rauchende HNO_3), um Gitterkonstante und Gitterqualität an verschiedenen Stellen, besonders in der Nähe der p - n -Grenze zu untersuchen. Dabei wurde so weit abgetragen, daß an manchen Stellen die p -Zone freilag, und die p - n -Grenze läuft dann höhenlinienartig über die abgeätzte

* Für die Proben danke ich der Telefunken GmbH, Ulm.

Probe. Sie wurde unter dem Mikroskop mit einer Wolfram-Sonde durch Beobachtung des Gleichrichtereffekts ermittelt. Ungleichförmige Ätzung innerhalb des p -Gebiets deutet an, daß hier mehr Gitterfehlstellen vorliegen müssen als im n -Material. Dies veranschaulicht Fig. 2. Beiderseits der pn -Grenze wurden dann im n - und im p -Gebiet Gitterkonstantenmessungen durchgeführt.

Die Lokalisierung der Kristallstellen der Oberfläche, von denen jeweils die Röntgenaufnahmen stammten, wurde mikroskopisch auf $\pm 0,02\text{mm}$

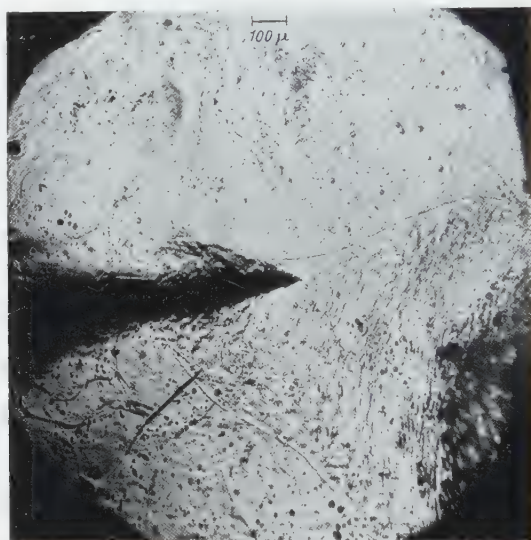


Fig. 2. Angeätzter Ge-In- pn -Übergang. Die Rekristallisationsgrenze ist sichtbar, die W-Sonde befindet sich innerhalb des rekristallisierten Bereiches

vorgenommen. Diese Stellen wurden dann auf einer Mikroaufnahme eingezeichnet. Die Spaltabmessungen wurden möglichst klein gehalten: Spalthöhe 0,3 mm, Spaltbreite 0,1 mm.

Die Ergebnisse. Die ersten Messungen am Kristall der Fig. 2 bestätigten, daß in der p -Zone Gitterstörungen vorlagen, die sich in Reflexverbreiterungen und Reflexaufsplitterungen sowie in Gitteraufweitungen zeigten.

Fig. 3 zeigt eine Übersichtsaufnahme vom geätzten Bereich eines anderen Kristalls, der am ausführlichsten untersucht wurde. Die Probe bestand aus $14\Omega \cdot \text{cm}$ - n -Germanium, die Orientierung der Scheibenachse fiel in die $[111]$ -Richtung. Die Probe war bei 580°C 6 min lang legiert worden. Innerhalb des gestrichelt abgegrenzten Bereichs ist die Probe bis zum p -Material abgeätzt, außerhalb ist sie n -leitend. Die rechteckigen Felder ($0,1 \times 0,3 \text{ mm}^2$) geben die Stellen der Röntgenmessungen an.

1. *Das Gitter des Ausgangsmaterials.* An der Oberfläche gegenüber der Indium-Pille war das Germaniumgitter ungestört. Die Gitterkonstante war bei $20,00 \pm 0,04^\circ \text{C}$

$$a_0 = 5,65731 \pm 0,00003 \text{ \AA},$$

in Übereinstimmung mit früheren Messungen an gedoptem Germanium [2].

2. *Das Gitter der p n -Zone.* Das Gitter im n -Material ist meist ungestört. Nur in nächster Nähe der p n -Grenze wurden Reflexverbreite-

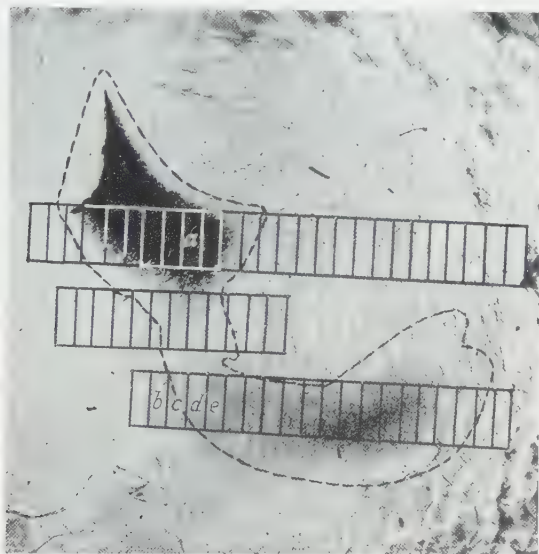


Fig. 3. Übersichtsaufnahme der abgeätzten Probe. p n -Grenze gestrichelt. Die Rechtecke geben die Meßstellen

ungen und Gitteraufweitungen gefunden. Anders im p -Gebiet: Fast immer erhält man dort Verbreiterung oder Aufspaltung der Röntgenreflexe. Die stärkste beobachtete Aufspaltung entspricht einer Gitterverwerfung von 15 Winkelminuten (Stelle a, Fig. 3). Die tiefer geätzten Kristallstellen, die auf der Mikroaufnahme wegen starker Rauigkeit der Oberfläche dunkel erscheinen, bestehen ebenfalls noch aus Germanium, das mit der Textur des Basismaterials rekristallisiert ist. Die Gitterkonstantenwerte streuen im gestörten Bereich verständlicherweise etwas stärker als im ungestörten. Man erkennt aber deutlich, daß das Gitter im Mittel aufgeweitet ist. Als charakteristisch für einen p n -Übergang kann die Reihe der in Tab. 4 aufgeführten Messungen gelten, die von den Stellen b bis e der Fig. 3 stammen. Die Gitterkonstanten wachsen beim Übergang vom n - zum p -Gebiet monoton, gleichzeitig nimmt die Linienbreite zu.

Tabelle 1. Gitterkonstanten und Gitterstörungen an einem pn -Übergang

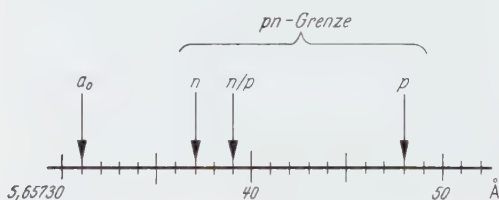
Stelle	Leitf.-Typ	Linien- verbreiterung	a (Å)	$\Delta a/a_0$
b	n	$0,0'$	5,657 40	$1,6 \cdot 10^{-5}$
c	n/p	$1,1'$	5,657 46	2,7
d	p	$1,0'$	5,657 51	3,5
e	p	$1,3'$	5,657 53	3,9

Die folgende Tabelle 2 gibt die Mittelwerte sämtlicher Gitterkonstantenmessungen an diesem Kristall.

Tabelle 2. Gang der Gitterkonstanten an einem pn -Übergang, Mittelwerte

Stelle der Probe	Leitf.-Typ	a (Å)	$\Delta a/a_0$
Ausgangsmaterial .	n	$a_0 = 5,657\ 31$	—
	n	5,657 37	$1,1 \cdot 10^{-5}$
pn -Zone	n/p	5,657 39	1,2
	p	5,657 48	3,0

Die umfassendere Statistik ergibt also den beschriebenen Gang der Gitterkonstanten, der in Fig. 4 graphisch dargestellt ist.

Fig. 4. Gang der Gitterkonstanten an der pn -Grenze

3. Die Lage der pn -Grenze unter dem n -Gebiet. Wegen der endlichen Eindringtiefe der Röntgenstrahlen ins Kristallgitter interessiert noch, in welcher Tiefe unter dem untersuchten n -Gebiet die pn Fläche sich durch den Kristall zieht, und wie breit demnach an der pn -Grenze der abgeätzten Probe der Streifen des n -Materials ist, unter dem bei Röntgenaufnahmen noch p -Material mitarbeitet. Die Tiefe, in der die pn -Grenzfläche liegt, wurde durch meßbares Abätzen der Probe bestimmt.

Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen, gemessen senkrecht zur Kristalloberfläche, liegt zwischen den Grenzen, die durch Absorption und durch primäre Extinktion gegeben sind. Diese Tiefen sind für den vorliegenden Fall, bei dem die Röntgenstrahlung unter 30° in den Kristall eindringt und senkrecht wieder austritt:

Absorptionstiefe: $7,5 \mu$

Extinktionstiefe: $0,72 \mu$.

Die Absorptionstiefe gibt eine obere Grenze. Mit dieser errechnet man für den vorliegenden Fall, daß an der p - n -Grenze n -seitig das darunterliegende p -Material höchstens in einer Breite von 0,05 mm mitarbeitet. Dies ist eine halbe Spaltbreite. In größeren Entfernungen von der p - n -Grenze wurden auch keine Störungen gefunden.

C. Diskussion der Ergebnisse

I. Die Gitteraufweitung des p -Germaniums

Für die Gitteraufweitung des rekristallisierten p -Germaniums kommen zwei Ursachen in Frage: Elastische Spannungen durch Versetzungen und Korngrenzen und Einbau von Fremdatomen ins Germaniumgitter. Wir berechnen unter der Voraussetzung, daß die gesamte Gitteraufweitung durch Einbau von Indium verursacht ist, die Indiumkonzentration.

Die Elemente der III. Gruppe des periodischen Systems werden wie die der V. Gruppe substituierend ins Ge-Gitter eingebaut [3], [4]. Unter der Voraussetzung, daß sich die Atome wie starre Kugeln verhalten, was näherungsweise erfüllt ist, ergibt sich eine Gitteraufweitung

$$\Delta a = \frac{1}{3} c \cdot a_0 \left\{ \left(\frac{r_{\text{In}}}{r_{\text{Ge}}} \right)^3 - 1 \right\}$$

c = Konzentration von In in Ge

a_0 = Gitterkonstante des reinen Materials

r_{In} und r_{Ge} = Atomradien von In und Ge

Mit den Werten

$$\left. \begin{aligned} \Delta a/a_0 &= 3,0 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-5} \\ r_{\text{Ge}} &= 1,22 \text{ \AA} \\ r_{\text{In}} &= 1,44 \text{ \AA} \end{aligned} \right\} \text{Paulingsche Atomradien}$$

errechnet man eine In-Konzentration von

$$c_{\text{In}} = 1,4 \cdot 10^{-4},$$

oder die Zahl der In-Atome im cm^3 Ge:

$$N_{\text{In}} = 6,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}.$$

In der Einführung wurde gesagt, daß im festen Zustand Indium in Germanium fast unlöslich ist. PANKOVE [5] gibt eine Grenze an, bis zu der In ins Ge-Gitter eingebaut werden kann. Für die Grenzkonzentration ist der spezifische Widerstand etwa $0,003 \Omega \text{ cm}$. HEROLD [6]

nennt eine Grenze von $0,001 \Omega \text{ cm}$. Mit den bekannten Löcherbeweglichkeiten in Germanium errechnet man daraus die Löcherdichte und damit die Indiumkonzentrationen:

$$p = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

bzw.

$$p = 3,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}.$$

Berücksichtigt man die Unsicherheiten, mit denen die Gitteraufweitungen und vor allem auch die spezifischen Grenz Widerstände behaftet sind, so ist zu sagen, daß die gefundene maximale Gitteraufweitung im p -Germanium dadurch erklärt werden kann, daß In bis zur Sättigungskonzentration substituierend ins Ge-Gitter eingebaut wird.

II. Die Reflexgestalt

Im p -Gebiet wurden von scharfen Reflexen bis zu deutlich in zwei oder mehrere Einzellinien aufgespaltenen Reflexen sämtliche Übergänge beobachtet. Bei der Kristallisation hat also ausgeprägte Mosaikblockbildung stattgefunden. Für die Entstehung der zahlreichen Korngrenzen lassen sich verschiedene Gründe nennen:

1. Die Gitterkonstantenaufweitung besagt, daß das Gitter des rekristallisierten Teils nicht genau auf die Unterlage passen kann. Entweder müssen bei der Keimbildung schon Versetzungen ins Gitter eingebaut werden, oder der Kristall wächst nicht spannungsfrei und hat die Möglichkeit, nachträglich plastisch zu gleiten.

2. Bei raschem Erstarren der Ge-Schmelze treten Spannungen auf, wenn Indium nicht in der Gleichgewichtskonzentration eingebaut wird.

3. Nichtlineare Temperaturgradienten beim Erstarren führen zu Spannungen und Fehlordnungen.

4. Germanium besitzt ein Gitter, das sich beim Erstarren um etwa 5% seines Schmelzvolumens ausdehnt.

5. Die verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Germanium und Indium führen beim Erstarren zu Spannungen.

III. Die Lage der Gitterstörungen bezüglich der pn -Grenze

Gitterstörungen wie Mosaikblockbildungen werden nur im p -Gebiet, auf der pn -Grenze und in wenigen Fällen (leichte Linienverbreiterung) unmittelbar an der pn -Grenze im n -Gebiet gefunden. Die Grenze der Genauigkeit, mit welcher Gitterstörungen bezüglich der pn -Grenze lokalisiert werden konnten, liegt in der endlichen Eindringtiefe der Röntgenstrahlen begründet und beträgt etwa $7,5 \mu$. Innerhalb dieser

Genauigkeit konnten Gitterstörungen im n -Material nicht nachgewiesen werden.

Meinem verstorbenen Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. KOSSEL, der diese Arbeit angeregt und bis kurz vor seinem Tode gefördert hat, gedenke ich in Verehrung und Dankbarkeit. Wertvolle Anregungen und Diskussionen verdanke ich dem ebenfalls früh verstorbenen Herrn Prof. Dr. J. MALSCH sowie Herrn Prof. Dr. M. RENNINGER.

Literatur

[1] LAW, R.R., C.W. MUELLER, J. J. PANKOVE and L.D. ARMSTRONG: Proc. Inst. Radio Engrs. **40**, 1352 (1952). — [2] MACK, G.: Z. Physik **152**, 19 (1958). — [3] PEARSON, G.L., and J. BARDEEN: Phys. Rev. **75**, 865 (1949). — [4] BURTON, J.A., E.D. KOLB, W.P. SLICHTER and J.D. STRUTHERS: J. Chem. Phys. **21**, 1991 (1953). — [5] PANKOVE, J.J.: R. C. A. Review **15**, 75 (1954). — [6] HEROLD, E.W.: In W. SCHOTTKY, Halbleiterprobleme I, S. 377. 1954.

Institut für Reine und Angewandte Kernphysik
der Christian Albrechts-Universität Kiel

Der Übergangseffekt der Ultrastrahlungsneutronen an der Grenzfläche Luft—Wasser

Von

E. BAGGE und S. SKORKA

Mit 16 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. März 1958)

Mit drei BF_3 -Zählrohren (92% Anreicherung) von 1,5 cm Durchmesser wurde die Neutronendichte in einem Süßwassersee in Meereshöhe zwischen 0 und 140 cm Tiefe gemessen. In $4,6 \pm 0,3$ cm Tiefe ergibt sich ein Übergangsmaximum, das relativ zu dem über der Wasserfläche gemessenen Wert der Neutronenintensität etwa 5fach überhöht ist. Der thermische Fluß über Wasser, gemessen als Cd-Differenz, beträgt $(0,90 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$ n/cm² sec.

In 50 cm Tiefe sind die Übergangseffekte abgeklungen; der Neutronenfluß beginnt hier exponentiell abzunehmen mit einer mittleren Absorptionslänge $= 169^{+19}_{-16}$ g/cm². Die totale, lokale Produktionsrate in Meereshöhe, gemessen in Wasser, beträgt $(2,89 \pm 0,09) \cdot 10^{-5}$ n/g sec.

Einleitung

Der Einfall der Ultrastrahlungsneutronen in eine Wasseroberfläche gibt daselbst Anlaß zu einem Übergangsmaximum, das durch die Stauung der im Wasser gebremsten Neutronen zustande kommt. Außerdem werden von schnellen Neutronen und Protonen, sowie von μ -Mesonen durch Kernprozesse Neutronen im Wasser erzeugt und abgebremst. Dieser Prozeß ist in größeren Tiefen die einzige Ursache für das Vorhandensein von Neutronen in Wasser.

Rechnungen über den Intensitätsverlauf der Neutronen an der Grenzfläche Luft—Wasser machten zuerst BETHE, KORFF und PLACZEK¹, später ausführlicher BAGGE und RÖHLER². Erstere verwiesen insbesondere darauf, daß Messungen in Wasser für die Untersuchung der Höhenstrahlungsneutronen darum besonders lohnend seien, weil die chemische Zusammensetzung bekannt und definiert und daher eine vergleichende theoretische Behandlung möglich sei. Sie erwähnten, daß dicht unter der Wasseroberfläche ein Maximum der Neutronendichte auftreten muß, weil nach oben hin Neutronen in die Luft entweichen und nach unten die Produktion wegen der Absorption der erzeugenden

¹ BETHE, H. A., S. A. KORFF u. G. PLACZEK: Phys. Rev. **57**, 573 (1940).

² BAGGE, E., u. R. RÖHLER: Phys. Verh. **1953**, 24, sowie Diplomarbeit RÖHLER, unveröffentlicht.

Nukleonen abnehmen muß. Das Brems-Diffusionsproblem an der Grenzfläche Luft—Wasser ist unter vereinfachten Annahmen a.a.O.² mit der Fermischen Bremstheorie gelöst worden. Die Theorie lieferte ein Übergangsmaximum in 3 bis 4 cm Tiefe (Fig. 4). Messungen der-

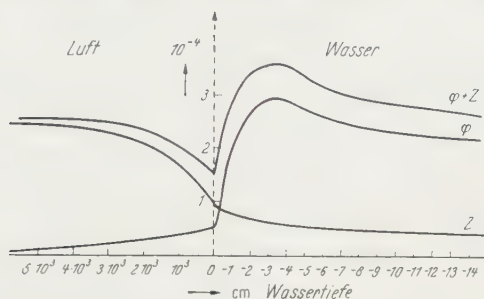


Fig. 1. Berechnete Zählraten eines BF_3 -Zählers an der Grenzfläche Luft—Wasser (nach BAGGE und RÖHLER). φ Thermische Neutronen; Z Neutronen mit Energie $= 0,26 \text{ eV}$

selben Autoren zeigten ebenfalls ein Maximum (Fig. 2), doch mußte man vermuten, daß durch den großen Durchmesser des verwendeten Zählrohres (7 cm) der Neutronendichte-Verlauf nicht ganz richtig wiedergegeben wurde. Das Maximum entstand in 10 cm Tiefe.

Da kein angereichertes Bor zur Verfügung stand, waren die statistischen Fehler außerdem groß.

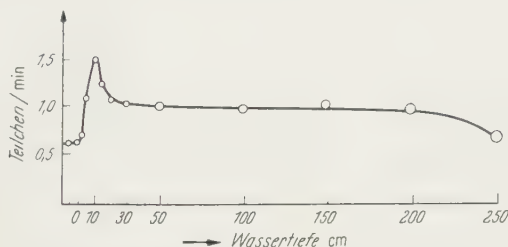


Fig. 2. Gemessene Zählraten (nach BAGGE und RÖHLER) als Funktion der Wassertiefe

1954 veröffentlichte SWETNICK³ Messungen mit 10 BF_3 -Rohren von 2 cm Durchmesser mit angereichertem Bor in einem See in 3130 m Höhe. Die Messungen erstreckten sich bis 50 cm Tiefe (Fig. 3). Ein Maximum trat nicht auf. SWETNICK vermißt es in 1,5 cm Tiefe und vermutet, daß die Zählrohre zu dick waren und daß man zwischen Null und 3 cm Tiefe mehr Meßpunkte hätte anbringen sollen. Bei der Auswertung der Messungen zur Berechnung des Neutronenflusses und der Produktionsrate wurden Formeln von KORFF⁴ verwandt, welche keine

³ SWETNICK, M.: Phys. Rev. **95**, 793 (1954).

⁴ KORFF, S.A.: Rev. Mod. Phys. **11**, 211 (1951).

Sondenkorrekturen enthalten, die im vorliegenden Fall sicher wegen der Verwendung von angereichertem Bor angebracht waren. Einige teils numerische Fehler bei der Auswertung der Formeln verfälschten das Ergebnis leider völlig. Da jedoch die Zählraten und die Dimensionierungen der Zählrohre angegeben sind, lassen sich der Neutronenfluß und die Produktionsrate in 50 cm Tiefe neu bestimmen (s. Diskussion).

Messungen in 1 bis 60 m Tiefe unternahmen 1951 COCCONI und COCCONI TONGIORGE⁵, indem sie einen Pb-Klotz mit BF_3 -Rohren umgaben

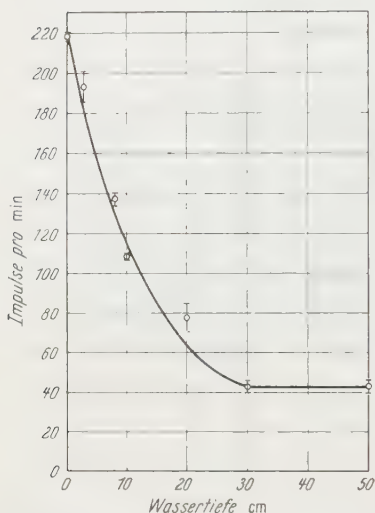


Fig. 3. Gemessene Zählraten (nach SWETNICK) als Funktion der Wassertiefe

und in verschiedenen Wassertiefen aufhängten. Die Oberfläche des benutzten Sees lag 117 m über dem Meeresspiegel. Die Autoren erhielten einen exponentiellen Abfall der Zählrate mit 160 g/cm^2 mittlerer Absorptionslänge bis 5 m und einen ebenfalls exponentiellen Abfall mit 4000 g/cm^2 ab 10 m bis 60 m Tiefe, herrührend von der Erzeugung von Neutronen durch μ -Mesonen.

Messungen mit Lithium- und Borbeladenen Kernphotoplatten machte 1955 BINGGELLI⁶ im Genfer See zwischen 12 und 320 m Tiefe. Die Platten waren mit Paraffin umgeben und wurden in einem wasserdichten Kasten in verschiedenen Tiefen exponiert. Aus der Zahl der Alpha-Spuren wurde auf den thermischen Fluß ge-

schlossen. Bei relativ großen statistischen Fehlern wird eine exponentielle Abnahme des Flusses mit einer mittleren Absorptionslänge von $18500 \pm 1500 \text{ g/cm}^2$ entnommen.

Die Ergebnisse der verschiedenen Autoren zeigen also Übereinstimmungen in folgenden Punkten:

Unterhalb 30 cm Tiefe ist die durch Übergangseffekte bedingte Neutronenstauung abgeklungen. Unterhalb 10 m sind μ -Mesonen allein für den Neutronenfluß verantwortlich (in Meereshöhe).

Keine gute Übereinstimmung herrscht statt dessen in den Punkten: Existenz, Lage und Höhe des Übergangsmaximums; Anteil der μ -Mesonen an der Produktion und die damit zusammenhängende Abfallskonstante in den ersten Metern unter der Oberfläche; Steilheit des Abfalls der μ -Mesonen-erzeugten Neutronendichte.

⁵ COCCONI, G., u. V. COCCONI TONGIORGI: Phys. Rev. **84**, 29 (1951).

⁶ BINGGELLI, E.M.: Helv. phys. Acta **28**, 3 (1955).

Die vorliegende Arbeit liefert einen weiteren Beitrag zu den hier berührten Fragen. In den ersten 140 cm eines Süßwassersees in Meeres-

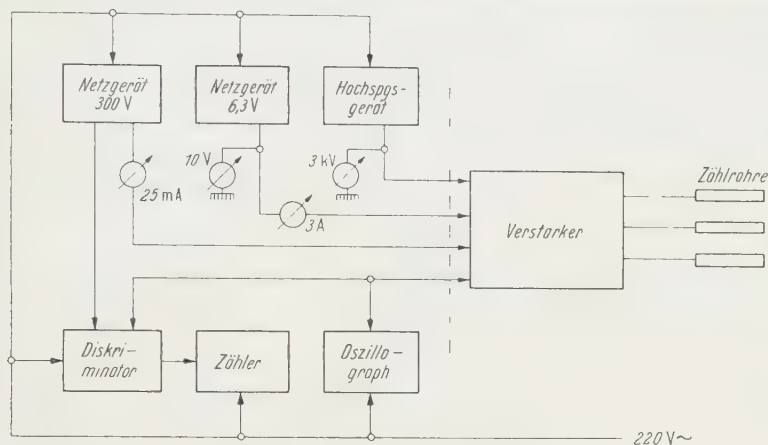


Fig. 4. Blockschema der Meßeinrichtung

höhe wird mit 1,5 cm \varnothing BF_3 -Zählrohren die Neutronendichte vermessen. Die Ergebnisse liefern ein Übergangsmaximum in 4,6 cm Tiefe und einen exponentiellen Abfall mit 169 g/cm² mittlerer Absorptionslänge ab 50 cm Tiefe.

Meßeinrichtung. Eine Prinzipschaltung der Meßapparatur ist in Fig. 4 gezeichnet. Drei Borzählrohre waren waserdicht mit 1,65 m Kabel mit einem Impulsverstärker verbunden. Der Verstärker und die Betriebsspannungen waren für den längeren Betrieb hochgradig stabilisiert und sorgfältig gegen HF-Störungen abgeschirmt. Das Verstärker-rauschen betrug am Ausgang 3 V effektiv, die Neutronenimpulse hatten eine Höhe von etwa 60 V. Fig. 5 zeigt die Zählrate als Funktion der Diskriminatoreinstellung.

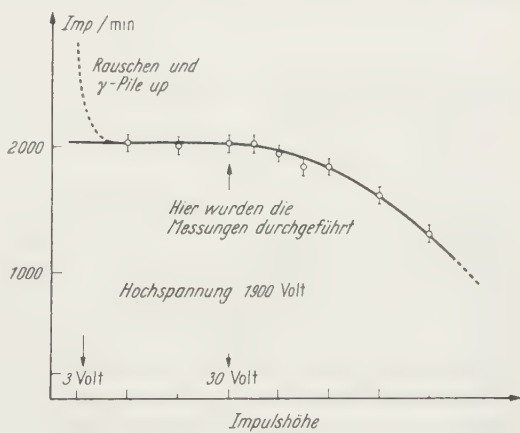


Fig. 5. Impulsrate als Funktion der Diskriminatoreinstellung. Ra-Be-Quelle

Wegen der sehr kleinen Intensitäten der Neutronen in Meereshöhe und wegen deren starker Änderung als Funktion der Wassertiefe müssen

die Zählrohre einerseits möglichst viel B^{10} enthalten, andererseits einen kleinen Durchmesser haben. Es wurden solche vom Typ BC der Aktiebolaget Atomenergi (Schweden) verwendet. Anreicherung 88 bis 95 %, Druck 1140 mm Hg BF_3 , effektive Länge 460 mm, effektiver Durchmesser 14 mm, Kathode 0,5 mm Cu. Die Rohre waren in 14 cm Abstand voneinander auf eine Plexiglasplatte montiert, die in verschiedenen Wassertiefen aufgehängt werden konnte.

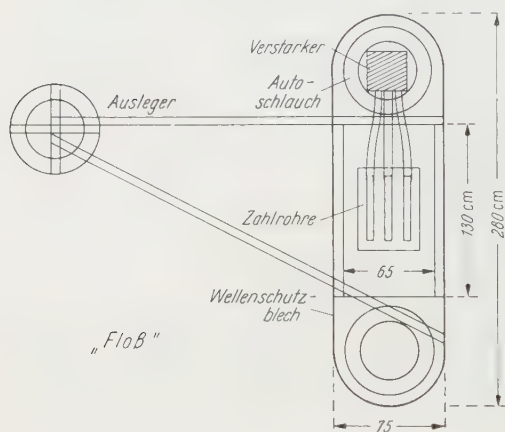


Fig. 6. Skizze des „Floßes“ (von oben gesehen)

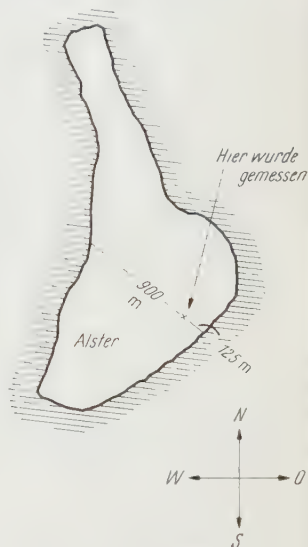


Fig. 7. Lage des Meßortes auf der Hamburger Außenalster

Zur Durchführung der Messungen auf dem Wasser wurde ein als „Floß“ bezeichnetes schwimmfähiges Gebilde gebaut, das von 3 Auto-schläuchen getragen wurde. Fig. 6 zeigt eine Skizze. Das Floß war aus Aluminium konstruiert und von 50 cm breitem Aluminiumblech umgeben zur Verminderung der Wasserbewegung in der Nähe der Zählrohre. Der Verstärker war auf dem Floß montiert, die weitere Apparatur befand sich in einem in der Nähe verankerten Boot. Die äußerst leichte Konstruktion des Floßes und der relativ große Abstand der Konstruktionsteile von den Zählrohren gewährleistete, daß die Neutronenproduktion im Floß nicht nennenswert zur Zählrate beitragen konnten.

Durchführung der Messungen. Die Fig. 7 zeigt eine Skizze von der Lage der Meßapparatur in der Hamburger Außenalster.

Mindestabstand vom Land	125 m
Wassertiefe	2,2 m
Geomagn. Breite	54,2° N
Meereshöhe	

Die Messungen fanden in der Zeit vom 12. 4 bis 21. 6. 56 statt. Mehrmals am Tag wurde die Zählrate abgelesen und nach Bedarf die Tiefe der Zählrohre verstellt.

Die Hauptschwierigkeiten bei der Durchführung der Messungen lagen in der unruhigen Wasserfläche. Es wurden daher nur Ergebnisse ausgewertet, die bei sehr ruhigem Wasser gewonnen worden waren. Insbesondere wurden Messungen zwischen 0 und 10 cm Tiefe nur nachts zwischen 22⁰⁰ Uhr und 7⁰⁰ Uhr gemacht, weil diese eine absolut glatte Wasseroberfläche erforderten, die über Tag wegen der Alsterschiffahrt nicht gegeben war.

Korrekturen. Die gewonnenen Zählraten wurden korrigiert auf 1. Sondeneffekte, 2. Luftdruckschwankungen, 3. Nulleffekt der Zählrohre.

Zu 1. Hier ist gemeint, daß unter Umständen die Zählrohre im umgebenden Medium eine Verminderung des Flusses hervorrufen, weil sie eine zu große Neutronensenke darstellen. Dies ist besonders bei Rohren mit angereichertem Bor der Fall. Aber auch der Zählrohrmantel trägt zur Senke bei. Beide Effekte werden im folgenden diskutiert. Sie sind nur dann wesentlich wirksam, wenn sich die Zählrohre in einem Medium mit kleiner Transportweglänge befinden, weil dann die Nachlieferung von Neutronen aus der Umgebung die Absorption im Zählrohr nur mangelhaft ausgleichen kann.

Ist Φ_∞ der ungestörte thermische Neutronenfluß und Σ_a^z der makroskopische Absorptionsquerschnitt der Zählrohrfüllung vom Volumen V , so ist die Zahl der Absorptionsereignisse im Zählrohr und damit die Zählrate

$$N = f \Sigma_a^z \Phi_\infty V$$

$f = \frac{\Phi_{\text{gestört}}}{\Phi_\infty}$ ist der zu berechnende Korrekturfaktor. Er wurde unter Voraussetzung unendlich langer Zählrohre und eines räumlich konstanten ungestörten Neutronenflusses im Wasser berechnet. Hierbei wurde eine einfache Diffusionstheorie und folgende Werte für die Querschnitte für thermische Neutronen verwendet: Makroskopischer Absorptionsquerschnitt des Wassers 0,022/cm, Transportweglänge 0,426 cm, Diffusionslänge 2,88 cm, mikroskopischer Absorptionsquerschnitt des natürlichen Bor 664 barn, Streuquerschnitt des BF_3 16,3 b, makroskopischer Absorptionsquerschnitt der Zählrohrfüllung 0,132/cm, makroskopischer Streuquerschnitt der Zählrohrfüllung $0,66 \cdot 10^{-3}$ /cm, Transportweglänge im Zählrohr $1,54 \cdot 10^3$ cm, Diffusionslänge im Zählrohr 58,4 cm, mikroskopischer Absorptionsquerschnitt des Cu (Zählrohrmantel) 3,6 b.

Es ergibt sich in der Nähe eines Zählrohrs ein Flußverlauf, wie ihn Fig. 8 zeigt. Der Sondenkorrekturfaktor wird $f=0,56$, woran der Zählrohrmantel zu 3 % beteiligt ist. Wegen des kleinen Durchmessers der Zählrohre im Verhältnis zu ihrer Länge sind die oben erwähnten Voraussetzungen, wenn der Fluß sich nicht zu stark mit der Wassertiefe ändert, ausreichend gut erfüllt.

Wenn sich die Zählrohre in Luft befinden, ist die Sondenkorrektur vernachlässigbar.

Für die Luftdruckkorrektur wurde ein Druckkoeffizient von $-0,86\%$ pro mm Hg verwandt.

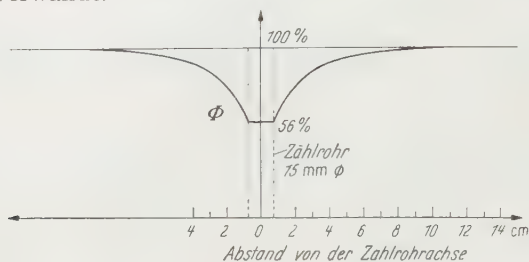


Fig. 8. Neutronenfluß in der Nähe eines Zählrohrs [unendlich langes Zählrohr, angereichertes Bor (92%), 1140 mm Hg BF_3 , in Wasser]

Der Nulleffekt aller drei Rohre zusammen betrug 8,5 Impulse/Std. Er wurde gemessen, wenn die Zählrohre mit 2 cm Borax umgeben waren, und ist zum großen Teil auf radioaktive Verseuchung der Rohre zurückzuführen.

Ergebnisse

Fig. 9 zeigt die gemessenen Zählraten zwischen 0 und 50 cm Wassertiefe mit mittleren statistischen Fehlern, sowie geschätzten Fehlern der Tiefeneinstellung. Die angegebene Tiefe bezieht sich auf die Zählrohrachse.

Der Verlauf der Zählraten zeigt das für den Bremsdiffusionsprozeß an der Grenzfläche charakteristische Übergangsmaximum in $4,6 \pm 0,3$ cm Tiefe.

Die Zählraten von 0 bis 40 cm Tiefe sind in Fig. 10 logarithmisch dargestellt. Ab 60 cm liegen die Meßpunkte in der Nähe der Geraden $74 \cdot \exp(-z/169)$ Imp/Std, die mit eingezeichnet wurde. Eine Analyse nach der Methode der kleinsten Quadrate liefert für die Absorptionslänge in Wasser 169^{+19}_{-18} g/cm².

Messungen mit von 0,6 mm Cd umhüllten Zählrohren ergaben über Wasser ein Cd-Verhältnis von $0,050 \pm 0,007$, welches in sehr guter Näherung als Verhältnis der Dichte der übercadmischen zu der sämtlicher

Neutronen anzusehen ist, da die Borzählrohre bis zu 0,1 MeV die Neutronendichte messen. In großer Wassertiefe ist das Cd-Verhältnis etwa 1% (theoretischer Wert).

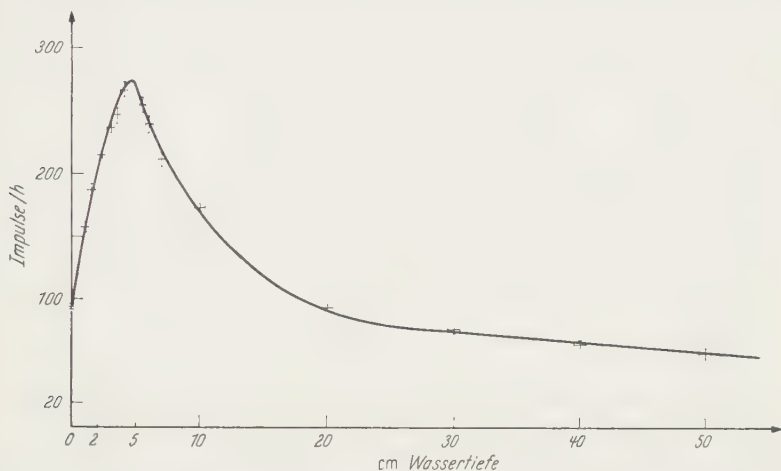


Fig. 9. Gemessene Zählraten 0 bis 50 cm Tiefe, korrigiert auf Nulleffekt und Luftdruck

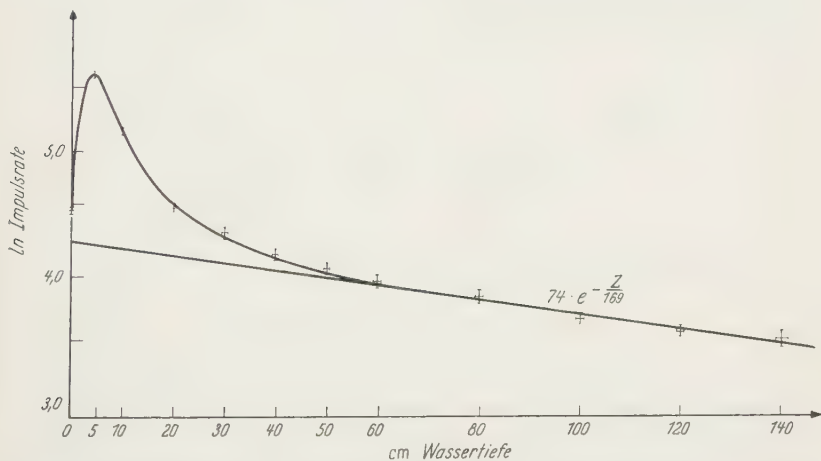


Fig. 10. Logarithmische Darstellung der gemessenen Zählraten 0 bis 140 cm Tiefe, korrigiert auf Nulleffekt und Luftdruck

Nach Anbringung der Sondenkorrekturen ergibt sich der in Fig. 11 dargestellte thermische Fluß in Wasser. Er zeigt folgende Merkmale:

Fluß über Wasser $(0,90 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}/\text{cm}^2 \text{ sec}$;

Höhe des Maximums gegenüber dem Wert über Wasser $5,35 \pm 0,20$;

Maximum bei $4,6 \pm 0,3 \text{ cm}$;

Abfall ab 50 cm wie $\Phi = \Phi_0 e^{-z/\Lambda}$ $z = \text{Wassertiefe}$;

mit

$$\Lambda = 169^{+19}_{-16} \text{ g/cm}^2 \quad \Phi_0 = (1,30 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} / \text{cm}^2 \text{ sec.}$$

Hieraus ergibt sich eine Produktionsrate für Neutronen im Wasser in Meereshöhe

$$q = q_0 e^{-z/\Lambda} \quad \text{mit} \quad q_0 = (2,89 \pm 0,09) \cdot 10^{-5} \text{ n/g sec}$$

Λ wie oben.

$$(\text{Es ist } q = \Sigma_a^w \cdot \Phi, \text{ falls } \Delta \Phi \ll \frac{1}{L_w^2} \cdot \Phi,$$

$\Sigma_a^w = \text{makroskopischer Absorptionsquerschnitt des Wassers} = 0,022 \text{ cm}^{-1}$,

$L_w = \text{Diffusionslänge in Wasser} = 2,88 \text{ cm.})$

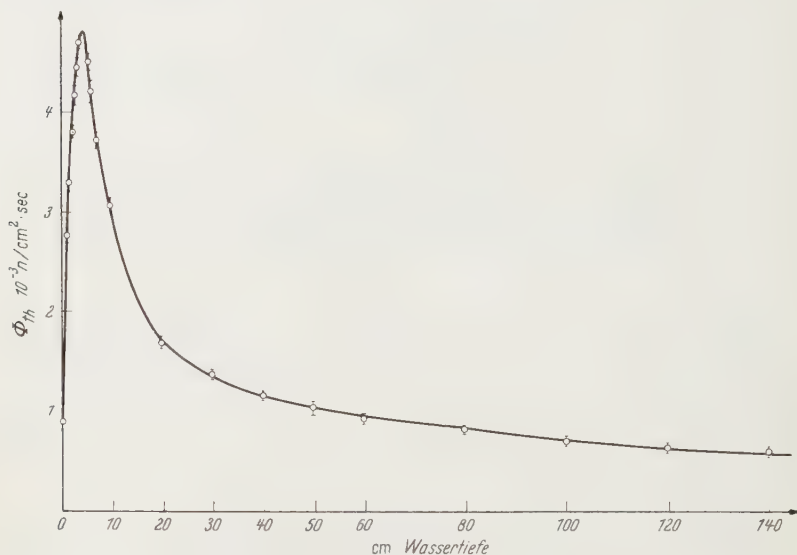


Fig. 11. Thermischer Fluß in Wasser 0 bis 140 cm Tiefe

Messungen mit einer 35 mg Ra-Be-Quelle. Die Lage, Form und Höhe des Übergangsmaximums sind bestimmt durch das Energiespektrum der aus der Luft einfallenden Neutronen. Je energiereicher diese sind, in desto größeren Tiefen werden sich die gebremsten Neutronen zu einem Maximum stauen. Überstreichen die einfallenden Neutronen ein breites Energiespektrum, wird auch der Übergangseffekt sich über einen breiten Tiefenbereich erstrecken. Ein verhältnismäßig hoher Anteil mittelschneller Neutronen dagegen läßt erwarten, daß an der Oberfläche bereits viele Neutronen thermisch werden und daher die Überhöhung des Maximums relativ zur Intensität über Wasser (und in der Oberfläche) verhältnismäßig klein ist. Das Spektrum der einfallenden Neutronen wird geformt durch die Bremsung der Kernverdampfungs-

neutronen in der Luft und durch den mit $1/v$ einsetzenden Einfangsquerschnitt des Luftstickstoffs. Die Stickstoffabsorption bewirkt, daß die Neutronen in der Luft im Mittel bis 0,26 eV abgebremst werden,

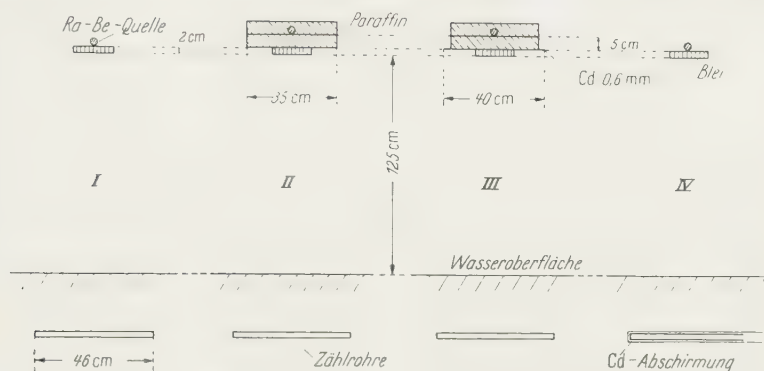


Fig. 12. Versuchsanordnungen zu den Messungen mit einer Ra-Be-Quelle

um dann dem $N^{14}(n, p)C^{14}$ -Prozeß anheim zu fallen. Ein genaues Spektrum und damit eine theoretische Diskussion des Übergangseffektes kann nur eine genaue Berechnung des Bremsdiffusionsproblems an der Grenzfläche liefern. Vom experimentellen Standpunkt her schien es

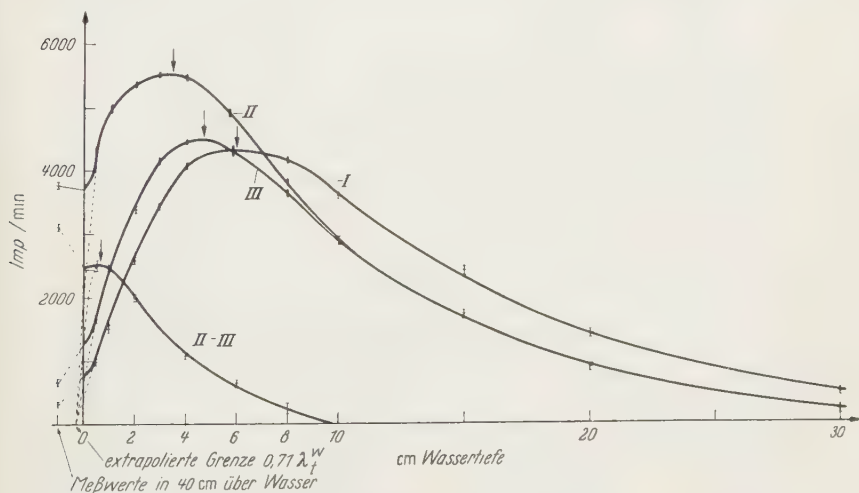


Fig. 13. Messungen mit einer Ra-Be-Quelle mit Versuchsanordnungen I bis IV nach Fig. 12

jedoch lohnend, durch einige ergänzende Messungen mit einer Ra-Be-Quelle die Vorstellungen vom Zustandekommen des Übergangseffektes in sehr anschaulicher Weise zu illustrieren.

Fig. 12 zeigt Versuchsanordnungen I bis IV, mit denen diese Vergleichsmessungen mit einer Ra-Be-Quelle durchgeführt wurden. Durch

Einschaltung von Paraffin und Cadmium in den Strahlengang einer solchen Quelle wurde das Neutronenspektrum in verschiedenem Sinne

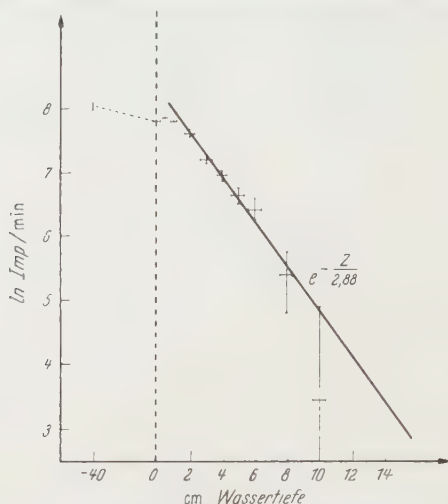


Fig. 14. Meßwerte II --III, logarithmische Darstellung. Diffusionsfront der thermischen Neutronen

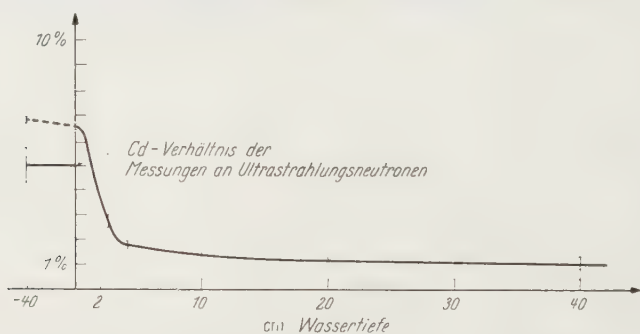


Fig. 15. Cd-Verhältnis aus Messung IV mit einer Ra-Be-Quelle

verformt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Fig. 13 bis 15 aufgetragen. Die Eigenschaften der Kurven sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 1

Anordnung	Einfallendes Spektrum	Lage des Maximums in cm Tiefe	Höhe des Maximums relativ zum Wert über Wasser	Wert über Wasser wieder erreicht in cm Tiefe
I	fast nur schnelle N	6,0	9,9	32,0
III	Energie $> 0,5$ eV	4,7	6,45	22,0
II	thermische + schnelle N	3,5	2,65	13,2
II-III	thermisch bis 0,5 eV	0,6	1,78	3,1
Höhenstrahlen-Neutronen	Energie $> 0,26$ eV	4,6	5,02	17,0

Im einzelnen ist hierzu folgendes festzustellen:

1. Die Kurve II — III ist gemessen als Differenz von II und III und in logarithmischer Darstellung in Fig. 14 noch einmal aufgetragen.

Die mit eingezeichnete Gerade entspricht einem logarithmischen Abfall nach

$$e^{-\frac{z}{L_w}}$$

mit $L_w = 2,88$ cm (Diffusionslänge thermischer Neutronen in Wasser).

Das Übergangsmaximum ist hervorgerufen durch den Anteil mittelschneller Neutronen unterhalb der Cd-Grenze.

2. Die starke Abhängigkeit der Zählrate über Wasser von der Höhe der Oberfläche ist raumwinkel-bedingt und nicht von Interesse.

3. Das Verhalten der Zählrate dicht unter der Oberfläche (zwischen 0 und 1 cm Tiefe) zeigt deutlich das Vorhandensein von Sondereffekten, wie oben beschrieben. Bringt man — der Bequemlichkeit halber — den Faktor f an die bei 0 und 40 cm über Wasser gemessenen Werte an, statt die in Wasser gemessenen Werte durch f zu teilen, so erhält man den gestrichelt ergänzten Verlauf der Meßkurven, welcher den Erwartungen entspricht und linearer aus dem Wasser herausextrapoliert, den Fluß 0 in guter Näherung bei der extrapolierten Grenze $0,71 \lambda_t^w$ erreicht, wie es die Transporttheorie vorschreibt.

Durch diese mit sehr kleinen statistischen Fehlern behafteten Meßkurven wird also in sehr anschaulicher Weise das richtige Arbeiten der Meßanordnung und der angebrachten Sondenkorrekturen demonstriert.

Das im Hinblick auf die Sondenkorrektur sehr schwer zu behandelnde Gebiet dicht unter der Wasseroberfläche erstreckt sich offenbar nur bis zu 1 bis 2 cm Tiefe.

4. Die Fig. 15 zeigt das in Messung IV bestimmte Cd-Verhältnis einer Ra-Be-Quelle. Der über Wasser gewonnene Wert der Höhenstrahleneutronen ist ebenfalls eingetragen.

5. Die Zählrate der Messungen an Ultrastrahlungsneutronen läßt sich in zwei Anteile zerlegen:

a) der Teil, der aus der Luft ins Wasser eintritt, ohne dort durch Kernprozesse weitere Neutronen zu erzeugen. Dieser Anteil liefert das Übergangsmaximum.

b) der Teil, der durch die neutronenerzeugende Komponente im Wasser selbst gebildet wird, entsprechend der Erzeugungsrate

$$q = q_0 e^{-z/\Lambda}.$$

Mit dieser den Messungen entnommenen Produktionsrate q wurde der Neutronenfluß Φ_q berechnet, der durch q allein veranlaßt wird. Hierbei

wurde die Fermische Bremstheorie verwendet, und im Anschluß daran eine einfache Diffusionstheorie mit *der* Quellenverteilung, die sich aus der Bremstheorie für die Neutronen des Fermi-Alters 33 cm^2 ergibt. Zieht man vom Gesamtfluß Φ den so berechneten Anteil Φ_q ab (s. Fig. 16), so bleibt ein Rest, der mit den Messungen mit der Ra-Be-Quelle verglichen werden kann. Dieser Anteil ist in der Tabelle in der letzten Zeile mit aufgenommen. In seinen Merkmalen liegt er — wie auch erwartet werden muß — zwischen den Messungen III und II.

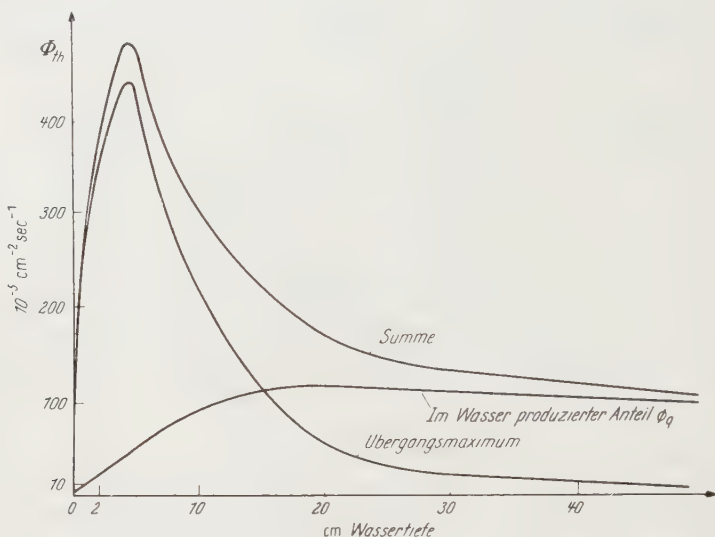


Fig. 16. Aufteilung des thermischen Flusses zur Abtrennung des eigentlichen Übergangseffektes vom dem thermischen Fluß, der durch die Neutronenproduktion in Wasser erzeugt wird

Diskussion der Ergebnisse

Die zu den Meßergebnissen angegebenen Fehler sind mittlere statistische Fehler. Etwaige systematische Fehler sind nicht leicht zu erfassen. Zu einem solchen kann die Berechnung des Ansprechvermögens der Zählrohre führen, weil die Zählrohrdaten nicht alle mit Sicherheit bekannt sind. So geben die Hersteller für den Anreicherungsgrad des Bor^{10} 88 bis 95 % an. Es wurde mit 92 % gerechnet.

Die Tiefe des Übergangsmaximums kann mit den Messungen von BAGGE und RÖHLER² verglichen werden. Die Diskrepanz (dort wurde es in 10 cm Tiefe gemessen — gegenüber dem hier angegebenen Wert 4,6 cm) kann an dem großen Durchmesser des damals verwendeten Rohres liegen.

Die Messungen mit der Ra-Be-Quelle geben ein ungefähres Bild, wie das einfallende Neutronenspektrum auf die Lage des Maximums wirkt und sind mit dem an den Ultrastrahlungsneutronen gemessenen Wert

nicht im Widerspruch, wenn man die Grenzenergie der Neutronen in Luft zu 0,26 eV annimmt. Daß SWETNICK³ das Maximum in 1,5 cm erwartete, geht wahrscheinlich auf BETHE, KORFF und PLACZEK¹ zurück, die — wegen des damals nicht gut bekannten Absorptionsquerschnittes des Stickstoffes — 0,06 eV für die Neutronengrenzenergie in Luft annahmen.

Der exponentielle Abfall des Flusses ab 50 cm ist in Übereinstimmung mit Messungen von COCCONI u.a.⁵, die bis 5 m Tiefe = 160 g/cm² gemessen haben. Auch die mittlere Absorptionslänge in Luft liegt bei 140 bis 170 g/cm².

Die Produktionsrate in Meereshöhe kann mehreren Arbeiten entnommen werden. Ein Vergleich der Meßergebnisse verschiedener Autoren zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 2

		Höhenunterschied gegen Meeresspiegel g/cm ²	Gemessene Produktionsrate g ⁻¹ sec ⁻¹	Produktionsrate reduziert auf Meereshöhe g ⁻¹ sec ⁻¹
DAVIS ⁷	1950 . . .	700	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
TOBEY u.a. ⁸	1951 . . .	0	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
BAGGE und RÖHLER ²	1952 . . .	0	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$
SWETNICK ³	1954 . . .	320	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
ORTEL ⁹	1944 . . .	340	$3 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
Diese Arbeit	1956 . . .	0	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
BINGGELLI ⁶	1955 . . .	0	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$

Bei der Beurteilung der Übereinstimmung ist zu beachten, daß die Messungen teilweise in großen Höhen durchgeführt wurden. Die Reduktion auf Meereshöhe ist, wenn sie mehrere Zehnerpotenzen überstreicht, nicht sehr genau. Auch wurden in den verschiedenen Arbeiten verschiedene Wirkungsquerschnitte bei der Auswertung der Zählrate benutzt.

Wie oben bereits erwähnt, mußten die Ergebnisse von SWETNICK aus dessen Zählraten neu bestimmt werden. Hierbei wurde eine Sondenkorrektur nicht angebracht. Dafür wäre eine genaue Kenntnis der Geometrie der Zählrohranordnung notwendig. Eine Abschätzung zeigt, daß die Sondenkorrektur den angegebenen Meßwert noch um 10 bis 20% erhöhen könnte. Die besonders hohe Produktionsrate (bezogen auf die Wasseroberfläche und Meereshöhe ist wahrscheinlich daraus zu erklären, daß sie aus den Zählraten in 30 bis 50 cm Tiefe hergeleitet wurde, wo der Anteil der aus der Luft ins Wasser eintretenden Neutronen noch

⁷ DAVIS, W.O.: Phys. Rev. **80**, 150 (1950).

⁸ TOBEY, A. R., u. C. G. MONTGOMERY: Phys. Rev. **81**, 517 (1951).

⁹ ORTEL, W.C.G.: Phys. Rev. **93**, 561 (1954).

nicht abgeklungen ist. Der Neutronenfluß bei SWERNICK in 30 cm Tiefe, auf Meereshöhe korrigiert, ist mit $1,55 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ in guter Übereinstimmung mit dem hier gemessenen Wert $(1,37 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$ aus Fig. 11.

Der Meßwert von BINGGELLI ist besonders zu behandeln. Er betrifft nur die Produktion von Neutronen, die durch μ Mesonen erzeugt werden. Nach den Messungen von COCCONI u.a.⁵ sollte die Produktion der μ -Mesonen in Meereshöhe 2% von der der Nukleonen betragen. Auch die hier vorgelegten Messungen bezüglich des Abfalls der Neutronenintensität ab 50 cm Tiefe (s. Fig. 10) unterstützen die Vermutung, daß μ -Mesonen nur einen kleinen Bruchteil der Produktion übernehmen. Nach den Messungen von BINGGELLI wäre ihr Anteil jedoch etwa 33%. Diese Diskrepanz scheint nicht ohne weiteres aufklärbar.

Für die Unterstützung beim Aufbau der Apparatur und bei der Durchführung der Messungen danken wir Herrn cand. phys. H. J. TAUFFENBACH und Herrn U. JANS, für ständiges Entgegenkommen und wertvolle Ratschläge beim Betrieb der Meßapparatur auf der Hamburger Außenalster Herrn Bootsbauermeister H. MELLO.

Die Apparatur wurde im Frühjahr 1956 im Physikalischen Staatsinstitut, Hamburg aufgebaut.

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

Zur Statistik der Elektronenlawinen im Proportionalzählrohr. IV

Von

H. SCHLUMBOHM

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 11. April 1958)

Im Anschluß an vorangehende Arbeiten [1], [2], [3] über die Statistik der Gasverstärkung von Elektronenlawinen im homogenen elektrischen Feld wurden Untersuchungen auch für das radialsymmetrische Feld (Proportionalzählrohr mit positivem Draht) durchgeführt, über die in dieser Arbeit berichtet wird.

Die Untersuchungen bestätigen im allgemeinen das normale Trägerverteilungsgesetz, jedoch zeigten sich unter bestimmten Versuchsbedingungen (Druck des Füllgases, Drahtdurchmesser, Spannung) auch hier die vom homogenen Feld her bekannten Abweichungen:

a) Wenn zu Beginn der Trägervermehrung E/α : U_i bereits niedrige Werte hat, so treten die kleineren Lawinen — verglichen mit der normalen Verteilung — mit geringerer Häufigkeit auf. (E/α : U_i ist der Quotient der Energie, die ein Elektron vom Feld E auf dem mittleren Weg $1/\alpha$ zwischen zwei ionisierenden Stößen aufnimmt und der Mindestionisierungsenergie des Gases, wenn α = Townsendscher Ionisierungskoeffizient und U_i = Ionisierungsspannung.) Unter fast allen Versuchsbedingungen aus der Praxis des Proportionalzählrohres wurde diese Modifizierung der normalen Verteilung gefunden.

b) In sehr nachlieferungsarmen Gasen (z.B. Methylal) zeigt sich wegen der Verringerung der Trägervermehrung durch Raumladung bei hoher Gasverstärkung ($\bar{n} > 10^6$) eine geringere Streubreite als bei der normalen Verteilung, die sogar bis zu einem ausgeprägten Maximum in der Häufigkeitsverteilung führen kann.

c) Werden die Lawinen von Nachfolgern (durch γ -Effekt ausgelöst) begleitet, erhält man im Impulsspektrum auf Kosten der mittleren Impulse mehr große, sobald eine Lawinen-Kette wegen des zu geringen Auflösungsvermögens der Apparatur als ein einziger Impuls registriert wird.

Die Beobachtungen a) decken sich im wesentlichen mit einer von CURRAN u.a. [4] ausgeführten Messung im Argon-Methan-Gemisch. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen aber, daß der von CURRAN vorgeschlagenen analytischen Darstellung der Verteilungsfunktion keine allgemeine Gültigkeit zukommt, da eine solche von den speziellen Werten von E/α : U_i der Zählrohrenladung abhängig ist.

Einleitung

Die Kenntnis der Statistik der Gasverstärkung im radialsymmetrischen elektrischen Feld ist wichtig für Messungen mit dem Proportionalzählrohr, z.B. zur Bestimmung der Primärionisation schneller geladener Teilchen. Deshalb wurden ausführliche Untersuchungen über die Trägerzahlverteilung von Elektronenlawinen im Zählrohr durchgeführt.

Bei allen Messungen diente in Anlehnung an die Praxis der Mantel des Zählrohres als Kathode, der Draht als Anode.

Meßmethode und Beschreibung des verwendeten Zählrohres

Die an der Kathode startenden Elektronenlawinen rufen am Außenwiderstand des Zählrohrkreises wegen der Schwankungen in der Gasverstärkung ein Impulsspektrum hervor, das nach hinreichender elektronischer Verstärkung mit parallel geschaltetem Einkanal-Analysator und Diskriminator und nachfolgenden Zählern ausgemessen wird. Eine ausführliche Beschreibung des Meßverfahrens wurde in (III) gegeben.

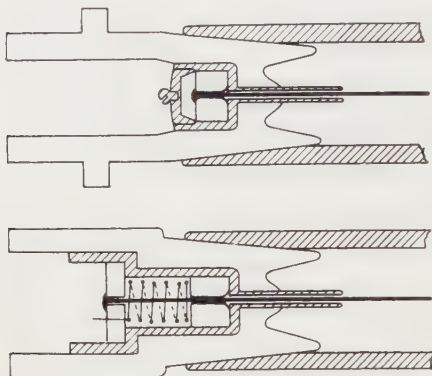


Fig. 1. Die Zählrohren (in axialem Schnitt) zur Erklärung der Drahtalterung. (Gestrichelt gezeichnete Teile sind aus Messing)

Das Zählrohr wurde in einem Glasrezipienten betrieben, der an einer Hochvakuumapparatur auf einen Enddruck von einigen 10^{-6} Torr evakuiert und mit dem jeweils gewählten Gas gefüllt werden konnte. Der Zählrohrdraht wurde an

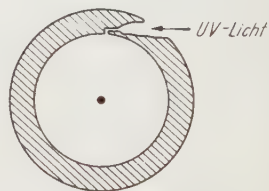


Fig. 2. Querschnitt des Zählrohrs mit UV-Einstrahlungskanal

Araldit-Isolatoren befestigt, die in die Enden eines Messingrohres (mit dem inneren Durchmesser 24 mm) einzuführen waren, s. Fig. 1. Die verwendeten Platindrähte wurden mittels Mikroskop ausgesucht, denn sobald sie Furchen oder Spitzen enthielten, traten übergroße Störimpulse auf, die die Messungen unsicher werden ließen. Der Draht wurde gegen Gleitentladungen durch passend angebrachte Schutzringe abgeschildert. Bei fehlenden Schutzringen lag auch hierin eine Quelle für Störimpulse.

Da alle Elektronenlawinen unter völlig gleichen Bedingungen (gleicher mittlerer Gasverstärkung $\exp \int \alpha(r) dr$) sich ausbilden sollten, wurde der Start der Lawinen durch eine besonders ausgeführte Bohrung (0,2 mm \varnothing) (Fig. 2) für die UV-Einstrahlung im Messingzylinder (Kathode) scharf lokalisiert, so daß eine etwa vorhandene Exzentrizität der Anordnung (Abweichung des Drahtes von der Rohrachse) keine Fehler verursachen konnte. Die Gasverstärkung fand außerdem hinreichend entfernt von den Schutzringen (5 cm) statt, um Einflüsse des gestörten Randfeldes auszuschalten.

Ergebnisse der Messungen

Mit verschiedenen Füllgasen (Methan, Mischung gleicher Druckanteile Argon/Methan und Methylal) wurden Häufigkeitsverteilungen von Trägerzahlen ausgemessen. In drei Arten von Verteilungskurven

lassen sich die unter verschiedenen Bedingungen (verschiedenen Draht-
radien r_i , Drucken p und Spannungen U) angestellten Messungen ein-
teilen:

1. Bei dicken Drähten ($r_i \gtrsim 0,25$ mm) und nicht zu niedrigen Drucken
($p \gtrsim 100$ Torr) ergaben sich bei halblogarithmischer Auftragung (lo-

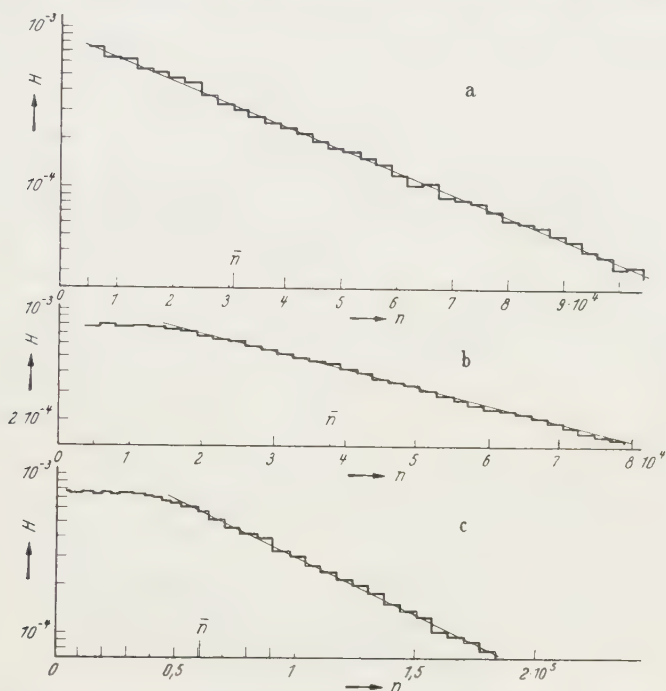


Fig. 3. Häufigkeitsverteilungen der Trägerzahlen einzelner Elektronenlawinen. Im Zählrohr mit Methylal-
füllung durchgeführte Messungen

Daten	p (Torr)	r_i (mm)	U (Volt)	x (Volt)
a	101	0,25	2238	607
b	20	0,25	1106	300
c	16	0,05	981	185

garithmische Ordinate: Häufigkeit H , lineare Abszisse: Trägerzahl n)
vorwiegend Geraden. Siehe Fig. 3 a, 4a.

2. Bei den meisten ausgemessenen Häufigkeitsverteilungen erstreckt
sich die Gerade von einer jeweils verschiedenen Trägerzahl n_a bis zu
einer höchsten (oberes Ende des Meßbereiches). Unterhalb n_a schließt
sich ein schwach gekrümmter Teil mit abnehmender Krümmung an
(s. Fig. 3 b und c, 4b und c). Die Häufigkeiten der Intervalle bei kleinen
Trägerzahlen liegen unter denen der normalen Geraden. Die Abwei-
chungen haben ähnlichen Charakter wie die bei kleinem E/α im homo-
genen Feld gefundenen (III).

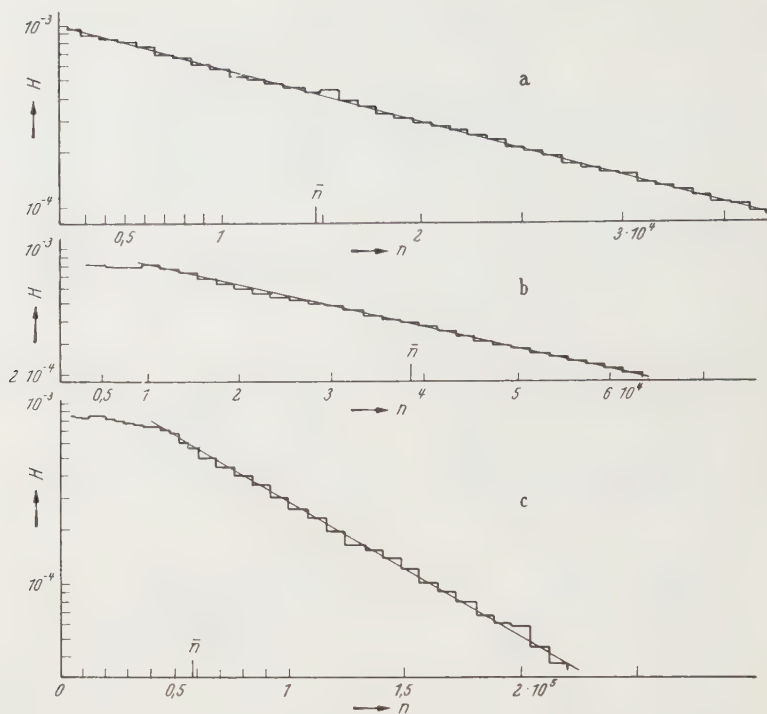


Fig. 4. Häufigkeitsverteilungen der Trägerzahlen einzelner Elektronenlawinen. Im Zählrohr mit Argon/Methan-Gemisch (bei gleichen Partialdrücken) durchgeführte Messungen

Daten	p gesamt (Torr)	r_i (mm)	U (Volt)
a	99	0,250	1620
b	151	0,050	1880
c	475	0,075	2766

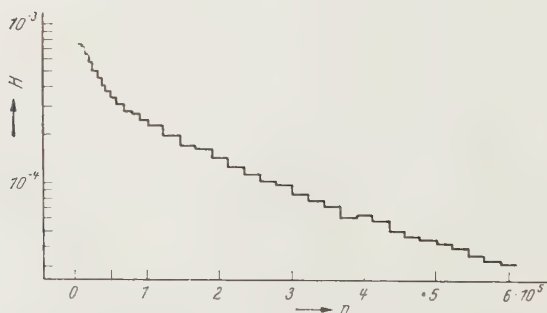


Fig. 5. Häufigkeitsverteilung der Trägerzahlen bei merklicher Nachlieferung. Im Zählrohr mit Argon/Methanfüllung durchgeführte Messung. Daten: Gleiche Partialdrucke Argon, Methan; Gesamtdruck $p = 14,5$ Torr, $r_i = 0,05$ mm, $U = 1154$ V

3. Insbesondere bei kleinen Drucken und dünnen Drähten erschien die vom homogenen Feld bekannte, durchhängende Verteilung (Fig. 5), die im homogenen Feld stets eine Folge merklicher Nachlieferung ist (II) und sich im Zählrohr zwanglos ebenso deuten läßt.

Die drei beschriebenen Verteilungskurven traten sowohl in Methan, Argon/Methan und Methylal auf, außer der durchhängenden. Diese wurde in Methylal nicht gemessen in Übereinstimmung mit der Feststellung, daß sich bei der Beobachtung der Lawinenimpulse mittels Oszillographen keine Sekundärlawinen zeigten.

Bei den nachlieferungsarmen Verteilungen beginnen die unter 2. beschriebenen Abweichungen von der Geraden bei einer recht genau angebbaren Trägerzahl n_a . Berechnet man zu jeder Methan- und Methylal-Verteilung die Größe $\chi - (E/p)_i \cdot (pr_i)^*$, bestimmt die Quotienten n_a/\bar{n} , wobei \bar{n} aus der Steigung aus $\text{tg } \varphi = -\frac{1}{\bar{n}}$ ermittelt wird und näherungsweise gleich der mittleren Gasverstärkung ist (s. unten) und stellt zusammengehörige Werte χ und n_a/\bar{n} gegenüber, so ergibt sich folgende interessante Abhängigkeit:

Für Methan:

$\chi = 930$ bei der Geraden ($n_a < n_{\text{Min}}^{**} = 0,16 \bar{n}$),

$\chi = 550$ bei Verteilungen mit $n_a \cong 0,5 \bar{n}$.

Für Methylal:

$\chi = 610$ bei der Geraden ($n_a < n_{\text{Min}} = 0,14 \bar{n}$),

$\chi = 350$ bei Verteilungen mit $n_a \cong 0,5 \bar{n}$,

$\chi = 185$ bei einer Verteilung mit $n_a = 1 \bar{n}$.

(Die mit anderem χ aufgenommenen Verteilungen gliedern sich in diese Reihe ein.)

Nach dieser Zusammenstellung nehmen mit fallendem χ die Abweichungen von der normalen Verteilung in jedem der Gase zu.

Diskussion der Meßergebnisse

a) Die Auswertung aller Messungen zeigt, daß die für die Verteilungen berechneten mittleren Gasverstärkungen \bar{n} übereinstimmen mit den graphisch aus den Steigungen der Geradenstücke ermittelten Werten. Die Berechnung von \bar{n} erfolgte mittels der Gleichung

$$\bar{n} = \exp \left\{ \frac{A}{B} \cdot (pr_i) \cdot \left(\frac{E}{p} \right)_i \cdot e^{-\frac{B}{(E/p)_i}} \right\}.$$

* $(E/p)_i$ bedeutet E/p an der Anode (am Draht).

** n_{Min} bedeutet die Trägerzahl der unteren Meßgrenze.

Diese Beziehung erhält man, falls sich die α -Werte in dem verwendeten Gas durch eine Gleichung der Form $\alpha/p = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{E/p}\right)$ darstellen lassen und die Inhomogenität des Feldes nicht zu groß ist, so daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit eines Elektrons auf dem Wegstück dr zu $\alpha(r) \cdot dr$ angesetzt werden darf (vgl. Zitat 5). Die Berechnung von $\bar{n} = \exp \int_{r_a}^{r_i} \alpha(r) dr (-r)$ liefert mit obiger $\alpha/p = f(E/p)$ -Darstellung unter Berücksichtigung des Zählrohrfeldes $E = \frac{U}{r \cdot \ln \frac{r_a}{r_i}}$ die obige Gleichung unter der weiteren Annahme, daß $r_a \gg r_i$.

Beispielsweise beträgt der graphisch bestimmte Wert \bar{n} der Methylal-Geraden (Fig. 3 a) $3 \cdot 10^4$, der berechnete $2 \cdot 10^4$ Träger. Eine bessere Übereinstimmung kann nicht erwartet werden, da die benutzte Beziehung für die α -Werte über den weiten für die Rechnung erforderlichen E/p -Bereich keine exakte Darstellung ist und dazu noch exponentiell in \bar{n} eingeht.

Wegen der festgestellten Übereinstimmung dürfen die über den ganzen Meßbereich sich erstreckenden Geraden als Verifizierung der normalen Verteilung betrachtet werden.

b) Die unter 2. beschriebenen Verteilungen (Fig. 3 b, 3 c, 4 b, 4 c) sind den bei kleinem E/α ($22 U_i > E/\alpha > 10 U_i$) im homogenen Feld gemessenen ähnlich, die in (III) ausführlich diskutiert wurden. Die Übertragung der dort gewonnenen Ergebnisse auf das Zählrohrfeld liegt daher nahe und läßt diese Abweichungen wie erwartet verstehen.

Im inhomogenen Feld ist ebenso wie E/p und α/p auch E/α ortsabhängig. Daher war in den Untersuchungen keine so einfache Systematik wie im homogenen Feld möglich. Bei der hier verwendeten Schaltung des Zählrohres liegen die E/α -Werte an der Kathode (Zählrohrmantel) hoch und fallen stetig beim Durchlaufen des Feldes bis zur Anode (Draht) ab (s. in Fig. 6 die Abszisseneinteilung). Soll die Zunahme der mittleren Trägerzahl einer Lawine zwischen Kathode und Anode in Abhängigkeit von $E/p(r)$ verfolgt werden, läßt sich der oben benutzte Ausdruck für die mittlere Gasverstärkung verwenden, falls er mit freier oberer Grenze im Integral berechnet wird. Man erhält, wenn man statt $E/p(r)$ $E/\alpha(r)$ einführt, die Form:

$$\bar{n} \left(\chi, \frac{E}{\alpha}(r) \right) = \exp \left\{ \frac{A}{B} \cdot \chi \cdot f \left(\frac{E}{\alpha}(r) \right) \right\},$$

worin $f(E/\alpha)$ eine mit fallendem E/α steigende Funktion ist. Unter verschiedenen Entladungsbedingungen bei gleichem Füllgas (bei gleichen Konstanten A und B) erhält man demnach dieselbe mittlere Gasverstärkung \bar{n} , sobald das Produkt $\chi \cdot f(E/\alpha)$ denselben Wert hat. Zu großem (bzw. kleinem) χ gehört ein hohes (bzw. niedriges) E/α an der Anode. Je kleiner χ ist, um so merklicher sollten nach den Ergebnissen

des homogenen Feldes Abweichungen von der normalen Verteilungsgeraden auftreten (falls die mittleren Gasverstärkungen gleich sind), denn bei um so niedrigerem E/α findet die Gasverstärkung statt. Gerade diese Abhängigkeit besagt der oben gefundene Zusammenhang (s. S. 53) zwischen der Gestalt der Verteilungen und der Größe χ . Demnach ist die Deutung der Abweichungen durch die Größe E/α gerechtfertigt.

Es sind die Schwankungen der Gasverstärkung zu Beginn der Trägervermehrung, die die starke Streuung der Trägerzahlen hervorrufen*. Demnach sollte die Gestalt der Verteilungskurven durch die E/α -Werte zu Beginn der Trägervermehrung bestimmt werden und vom E/α an der Anode weitgehend unabhängig sein. (Der Hauptteil der Gasverstärkung erfolgt stets in der Nähe des Drahtes, also immer bei recht kleinem E/α ($E/\alpha < 10 \cdot U_i$)).

Die mittleren Lawinen der Verteilungen mit gleichen Abweichungen von der normalen (gleiches n_a/\bar{n}), die in verschiedenen Gasen gemessen wurden (Methan, Methylal)**, bilden sich im Anfangsstadium bei gleichen $E/\alpha: U_i$ -Werten aus. Die Rechnung ergibt beispielsweise:

Für die Geraden ($n_a < 0,15 \cdot \bar{n}$):

$$\begin{array}{l} \text{Methan:} \\ \text{Methylal:} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \bar{n} = \exp 1,4 = 4 \\ \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{für den durchlaufenen Bereich} \\ E/\alpha \geq 15 \cdot U_i \text{ ***} \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{Methan:} \\ \text{Methylal:} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \bar{n} = \exp 2,6 = 13,5 \\ \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{für den durchlaufenen Bereich} \\ E/\alpha \geq 10 \cdot U_i \end{array} \right.$$

Für die Verteilungen mit $n_a \cong 0,5 \cdot \bar{n}$:

$$\begin{array}{l} \text{Methan:} \\ \text{Methylal:} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \bar{n} = \exp 0,8 = 2,2 \\ \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{für den durchlaufenen Bereich} \\ E/\alpha \geq 15 \cdot U_i \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{Methan:} \\ \text{Methylal:} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \bar{n} = \exp 1,6 = 5 \\ \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{für den durchlaufenen Bereich} \\ E/\alpha \geq 10 \cdot U_i \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{Methan:} \\ \text{Methylal:} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \bar{n} = \exp 2,45 = 11,6 \\ \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{für den durchlaufenen Bereich} \\ E/\alpha \geq 7,5 \cdot U_i. \end{array} \right.$$

* Haben nämlich Lawinen bereits Zahlen von etwa 100 Elektronen erreicht [5], werden sie alle nur noch mit einem konstanten Faktor verstärkt, denn bei der weiteren Trägervermehrung haben wegen der Vielzahl der Einzelionisierungsprozesse die Schwankungen nur noch sehr geringen Einfluß auf die Gesamtverstärkung.

** Auf die quantitative Untersuchung der Argon/Methan-Verteilungen mußte verzichtet werden, da für dieses Gemisch keine α -Werte vorhanden sind.

*** Methan: $U_i = 13,3$ V [6], Methylal: $U_i = 11,0$ V [6].

Bei der in Methylal gemessenen Verteilung mit $n_a - \bar{n}$ findet der Beginn der Gasverstärkung erst bei $E/\alpha < 10 \cdot U_i$ statt:

$$\bar{n} = \exp 0,8 = 2,2 \quad \text{für den durchlaufenen Bereich } E/\alpha \geq 10 \cdot U_i,$$

$$\bar{n} = \exp 1,3 = 3,7 \quad \text{für den durchlaufenen Bereich } E/\alpha \geq 7,5 \cdot U_i.$$

In Fig. 6 sind die beschriebenen Verhältnisse graphisch veranschaulicht. In Worten besagt diese Zusammenstellung: Geschehen etwa die ersten drei ionisierenden Stöße in der mittleren Lawine bei $E/\alpha \geq 15 \cdot U_i$, wird die Messung (zumindest über den hier gewählten Trägerzahlbereich) die normale

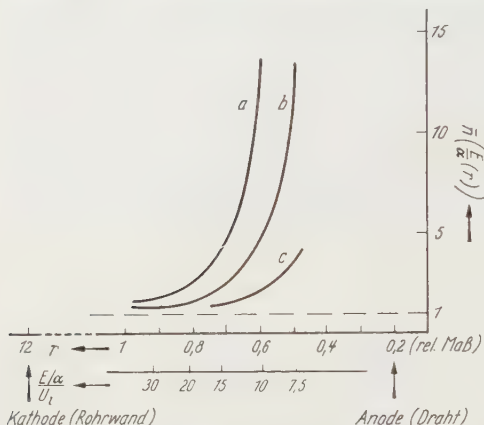


Fig. 6. Zur Veranschaulichung des Anwachsens der mittleren Lawinen bei verschiedenen E/α -Verhältnissen. Im Falle *a* gilt die normale Häufigkeitsverteilung, da der Beginn der Trägervermehrung schon bei $E/\alpha > 10 \cdot U_i$ stattfindet. Bei *b* sind bereits Abweichungen von der normalen Verteilung vorhanden ($n_a \approx 0,5 \bar{n}$), und bei *c* sind die Abweichungen noch stärker ($n_a = \bar{n}$), da in diesem Fall die Gasverstärkung praktisch erst bei $E/\alpha < 10 \cdot U_i$ einsetzt

gerzahlbereich) die normale Verteilungsgerade liefern, sind es jedoch weniger, zeigen die Verteilungskurven die beschriebenen Abweichungen.

Zweierlei darf aus diesen Ergebnissen geschlossen werden: Die Stärke der Abweichung der Zählrohrverteilung von der Geraden läßt sich durch $E/\alpha \cdot U_i$ beschreiben, und es ist diese Beschreibung weitgehend vom speziellen Gas unabhängig, so daß hierin wie im homogenen Feld (III) eine allgemeine Gesetzmäßigkeit angenommen werden darf.

Im homogenen Feld bei kleinem E/α gemessene Häufigkeitsverteilungen haben deutlich ausgeprägte Maxima, während im Zählrohr dagegen keine Verteilungsfunktionen mit Maximum gemessen werden konnten, obwohl das Impulsspektrum über einen weiten Trägerzahlbereich verfolgt wurde. Vermutlich ist ein Maximum nicht stark ausgeprägt, da im allerersten Stadium der Lawinen die E/α -Werte immer noch höher liegen als diejenigen, bei denen im homogenen Feld Maxima gemessen werden, so daß daher stets im Zählrohr die Abweichungen von der normalen Verteilung schwächer als im homogenen Feld sind.

In einer Arbeit von S. C. CURRAN u. a. [4] ist die Trägerzahlstatistik von Elektronenlawinen für das Gemisch Argon/Methan zu gleichen Partialdrucken von 250 Torr und einem Drahtradius von 0,075 mm bei verschiedenen Spannungen untersucht worden. Die Verteilungen stimmen mit den in dieser Arbeit diskutierten im wesentlichen überein.

(Man vergleiche die Curransche Messung in halblogarithmischem Maßstab bei [5]). Die von CURRAN vorgeschlagene analytische Darstellung der Verteilungsfunktion mag für die speziellen Verhältnisse (p, r_i, U) bei CURRAN eine gute Näherung sein, ist jedoch auf die in dieser Arbeit gezeigten Meßergebnisse nicht anwendbar. Den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit wird weiter entnommen, daß eine allgemein gültige Darstellung der Verteilungsfunktion nicht nur die mittlere Gasverstärkung \bar{n} , sondern auf jeden Fall auch die Größe $E/\alpha: U_i$ vor allem bei den ersten ionisierenden Stößen enthalten muß.

Die Statistik bei hoher Gasverstärkung

Bei den bisher diskutierten Messungen lag die mittlere Trägerzahl der Lawinen stets unter 10^6 . Um eine Vorstellung von der Statistik bei höheren Gasverstärkungen zu erhalten, wurde nach Ausmessung einiger Verteilungen mit niedrigen Mittelwerten die Spannung am Zählrohr erhöht, und es wurde vorwiegend qualitativ das Impulsspektrum in den genannten Gasen untersucht.

In Methan und dem Gemisch Argon/Methan ergaben sich je nach Drahtdurchmesser und Druck bis zu einer gewissen Spannung Verteilungen mit gleichen Häufigkeiten (horizontal verlaufende Verteilungskurven) für Lawinen mit niedrigen Trägerzahlen über einen meist größeren Bereich als 1:10. Diese lassen sich auf ein kleines E/α zurückführen. Wenn mit steigender Spannung Gasverstärkungen von etwa 10^6 erreicht waren, wurde die Nachlieferung merklich, die das Impulsspektrum in der bekannten Weise modifizierte (vgl. Fig. 5). Das Auftreten von Nachlieferung in diesen Gasen ist in Einklang mit im homogenen Feld bei hohen E/p angestellten Beobachtungen. Die Verteilungskurven behielten diese Gestalt, bis der Auslösebereich erreicht wurde.

Ein anderes Ergebnis zeigte sich in Methylal. Bei nicht zu hohen Spannungen wurden die bekannten Verteilungskurven (z.B. Fig. 3b) gemessen. Diese behielten ihre Gestalt auch bei steigender Spannung. Nachlieferung wurde nicht beobachtet. Nach Erreichen einer Gasverstärkung von etwa 10^6 nahmen die Trägerzahlen der Lawinen bei weiterer Erhöhung der Spannung kaum mehr zu. In der Verteilungsfunktion prägte sich ein Maximum aus (s. Fig. 7). Dieses Maximum läßt sich nicht mit den Ergebnissen des letzten Abschnittes verstehen. Da die Größe χ der Spannung proportional ist, erwartet man mit steigender Spannung abnehmende Abweichungen von der normalen Verteilung, also entgegengesetzt wie es hier das Experiment zeigt. Der Wert χ der Verteilung von Fig. 7 liegt nur wenig unter dem der Geraden (Fig. 3a). Es liegt vielmehr nahe, das Auftreten des Maximums mit dem Wirksamwerden der Raumladung bei den großen Lawinen auf ihre eigene Trägervermehrung in Verbindung zu bringen. Man erkennt aus der

Messung eine schwächende Wirkung der Raumladung auf die Gasverstärkung, denn es treten große Lawinen zugunsten der kleineren seltener auf, womit das Maximum zwanglos verständlich wird. Bemerkenswert ist der Unterschied in der häufigsten Trägerzahl, die hier etwa bei $2,5 \cdot 10^6$ und im homogenen Feld (III) bei $4 \cdot 10^7$ ($E/p=75$) zu finden ist. Dieser dürfte seine Erklärung in der Inhomogenität des Feldes in Drahtnähe finden.

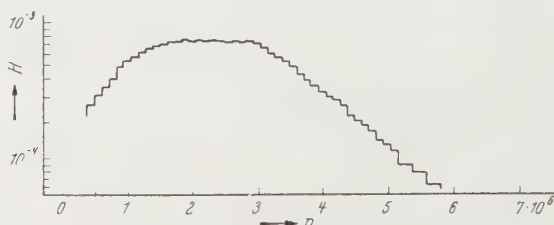


Fig. 7. Im Zählrohr mit Methylalfüllung bei hoher Gasverstärkung ausgemessene Häufigkeitsverteilung der Trägerzahlen von Elektronenlawinen. Daten: $p = 197$ Torr, $r_d = 0,075$ mm, $U = 2790$ V, $\chi = 570$ V

Diese Arbeit wurde als Teil einer Diplomarbeit im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. RAETHER angefertigt. Herrn Prof. Dr. RAETHER danke ich für die Stellung des Themas und für die fördernde Kritik an dieser Arbeit. Ebenfalls möchte ich Herrn Dipl.-Phys. L. FROMMHOLD und Herrn Dipl.-Phys. W. LEGLER für viele wertvolle Diskussionen meinen Dank aussprechen.

Literatur

- [1] FROMMHOLD, L.: Z. Physik **144**, 369 (1956). — [2] FROMMHOLD, L.: Z. Physik **150**, 172 (1958) [Als (II) zitiert]. — [3] SCHLUMBOHM, H.: Z. Physik, **151**, 563 (1958) [Als (III) zitiert]. — [4] CURRAN, S. C., A. L. COCKROFT, and J. ANGUS: Phil. Mag. **40**, 929 (1949). — [5] LEGLER, W.: Z. Physik **140**, 221 (1955). — [6] GEERK, J., u. H. NEUERT: Z. Naturforsch. **5a**, 502 (1950).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Mainz

Supraleitende parabolische Zylinder im longitudinalen Magnetfeld

Von

G. U. SCHUBERT

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 19. März 1958)

Es werden Lösungen der Londonschen Gleichungen in den Koordinaten des parabolischen Zylinders angegeben und diskutiert, die folgenden Anordnungen entsprechen: 1. Supraleitender parabolischer Zylinder im longitudinalen Magnetfeld. 2. Unendlicher Supraleiter mit einer Aussparung (Kerbe) von der Gestalt eines parabolischen Zylinders im longitudinalen Magnetfeld.

I. Einleitung

Die Untersuchungen über die Thermodynamik des Supraleiters sind aufs engste mit der Diskussion der strengen Lösungen der Londonschen Gleichungen für dünne Supraleiter verknüpft (vgl. v. LAUE [1]). Naturgemäß stützen sich die Fortführungen der v. Laueschen Arbeiten, die die Thermodynamik von Phasengrenzflächen zwischen Supra- und Normalleiter als Thema haben (vgl. etwa [2] und [3]), auf strenge Lösungen der Londonschen Gleichungen. Im Zusammenhang mit diesen Diskussionen erwies es sich als nützlich, den supraleitenden parabolischen Zylinder im longitudinalen Feld zu behandeln. Ebenso war es wünschenswert, den unendlichen Supraleiter, der einen Einschnitt von der Gestalt eines parabolischen Zylinders besitzt, in dem ein longitudinales Magnetfeld verläuft, zu untersuchen. Man kann hier einen besonders einfachen Fall von „Kerbwirkung“ studieren. Analog der Spannungserhöhung durch Kerben im elastischen Körper findet man im Supraleiter eine Vergrößerung der Londonschen Spannungen infolge Kerbwirkung. Anschaulich ist sofort klar, daß sich die Stromlinien der Abschirmströme bei der Umströmung einer Einbuchtung zusammendrängen. Hier kommt es uns aber auf quantitative Aussagen an.

II. Der parabolische Zylinder

In der x, y -Ebene eines kartesischen x, y, z -Koordinatensystems nimmt man die Parabel

$$x_0^2 = 2p \left(y_0 + \frac{p}{2} \right) \quad (\text{II.1})$$

als Schnittkurve des parabolischen Zylinders mit der x, y -Ebene an. Der Parabelparameter p (s. Fig. 1) ist gleichzeitig der Krümmungsradius der Parabel im Scheitel. Die Mantellinien des parabolischen Zylinders verlaufen parallel zur z -Achse. Das longitudinale Magnetfeld besitzt nur eine z -Komponente H_z , so daß im Supraleiter

$$\Delta H_z - \beta^2 H_z = 0 \quad (\text{II.2})$$

gelten muß (β ist die reziproke Eindringtiefe), während außerhalb $H_z = \text{const} = H_0$ ist. An der Oberfläche soll H_z stetig sein. Das mathe-

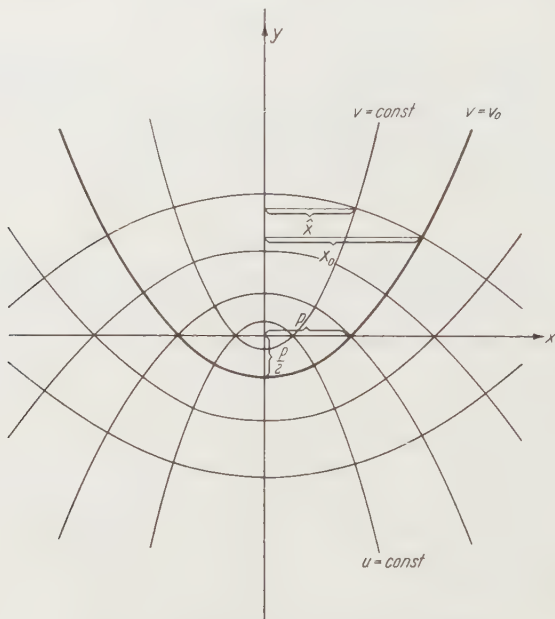


Fig. 1. Die Koordinaten des parabolischen Zylinders

mathe Problem besteht zunächst in der Konstruktion einer nur von x und y abhängigen Lösung von (II.2), die längs der Parabel (II.1) den konstanten Wert H_0 annimmt. Die Supraströmdichte J wird hierauf durch Differentiationen gewonnen:

$$J = \frac{c}{4\pi} \text{rot } \mathfrak{H} \quad (\text{im Gaußschen Maßsystem}). \quad (\text{II.3})$$

Wir führen Koordinaten u und v des parabolischen Zylinders ein (vgl. etwa [4], S. 194), und zwar sogleich in dimensionsloser Form:

$$x = \frac{u v}{2\beta}; \quad y = \frac{u^2 - v^2}{4\beta}; \quad -\infty < u < \infty \quad 0 \leq v < \infty. \quad (\text{II.4})$$

Die Kurve

$$v = v_0 - \sqrt{2\beta} \, \varphi \quad (\text{II.5})$$

ist identisch mit der Parabel (II.1). Das Innere des Supraleiters ist durch $0 \leq v < v_0$ charakterisiert, die Oberfläche durch $v = v_0$. Die Umrechnung (s. [4] l. c.) von (II.2) und (II.3) auf die krummlinigen Koordinaten u und v liefert (der Ausdruck für rot steht in [4] mit Vorzeichenfehler):

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{\partial^2}{\partial v^2} - \frac{u^2 + v^2}{4} \right) H_z = 0 \quad (\text{II.6})$$

$$J_u = -\frac{1}{\sqrt{\pi\lambda}} \cdot \frac{1}{\sqrt{u^2 + v^2}} \frac{\partial H_z}{\partial v}, \quad (\text{II.7}), \quad J_v = \frac{1}{\sqrt{\pi\lambda}} \frac{1}{\sqrt{u^2 + v^2}} \frac{\partial H_z}{\partial u}. \quad (\text{II.8})$$

Dabei hängt die Londonsche Konstante λ mit der reziproken Eindringtiefe β (im Gaußschen Maßsystem) folgendermaßen zusammen $c^2 \lambda \cdot \beta^2 = 4\pi$. Die Randbedingung für H_z lautet:

$$H_z(u, v_0) = H_0, \quad \text{für alle } u. \quad (\text{II.9})$$

Da die Randbedingung invariant gegen Vertauschung von u mit $-u$ ist und da die Differentialgleichung (II.6) dieselbe Invarianzeigenschaft besitzt, muß H_z eine in u gerade Funktion sein. Dann ist aber auch [s. (II.7)!] J_u eine in u gerade Funktion. Ferner muß J_u aus Symmetriegründen für $v=0$ verschwinden ($v=0$ ist ja die doppelt durchlaufene positive y -Achse); also muß H_z , in bezug auf v , für $v=0$ eine horizontale Tangente haben, muß sich daher zu einer in v geraden Funktion ergänzen lassen. Der Separationsansatz

$$H_z = f(u) g(v) \quad (\text{II.10})$$

führt mit dem Separationsparameter $k + \frac{1}{2}$ auf die gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$\frac{d^2 f}{du^2} + \left(k + \frac{1}{2} - \frac{u^2}{4} \right) f = 0; \quad (\text{II.11}) \quad \frac{d^2 g}{dv^2} + \left(-k - \frac{1}{2} - \frac{v^2}{4} \right) g = 0. \quad (\text{II.12})$$

Gl. (II.11) ist die Differentialgleichung der Funktionen des parabolischen Zylinders. Sie läßt sich in die konfluente hypergeometrische Differentialgleichung transformieren. Die Differentialgleichung (II.11) besitzt die Lösung (vgl. [4], S. 120)

$$D_k(u) = 2^{k/2} e^{-u^2/4} \left\{ \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1-k}{2}\right)} {}_1F_1\left(-\frac{k}{2}; \frac{1}{2}; \frac{u^2}{2}\right) + \frac{u}{\sqrt{2}} \frac{\Gamma\left(-\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{k}{2}\right)} {}_1F_1\left(\frac{1-k}{2}; \frac{3}{2}; \frac{u^2}{2}\right) \right\}. \quad (\text{II.13})$$

Dabei ist ${}_1F_1$ definiert als konfluente hypergeometrische Reihe

$${}_1F_1(a; b; \xi) = 1 + \frac{a}{b} \frac{\xi}{1!} + \frac{a(a+1)}{b(b+1)} \frac{\xi^2}{2!} + \dots \quad (\text{II.14})$$

Eine von (II.13) linear unabhängige Lösung von (II.11) wäre ([4] 1. c.)

$$D_{-k-1}(iu),$$

Lösungen mit dem Argument (iu) scheiden aber aus, weil sie für $|u| \rightarrow \infty$ wie $\exp(u^2/4)$ anwachsen [vgl. Abschn. IV, Formel (IV.2)]. Wir haben es also nur mit $D_k(u)$ zu tun. Damit diese Funktion eine in u gerade Funktion ist, muß der zweite Term auf der rechten Seite von (II.13) für alle u verschwinden. Das ist aber nur möglich, wenn $\Gamma(-k/2)$ einen Pol besitzt. Dies ist der Fall für

$$k = 2n \quad n = 0, 1, 2. \quad (\text{II.15})$$

Damit liegt der Separationsparameter fest und die beiden linear unabhängigen Lösungen von (II.12) sind

$$D_{-2n-1}(v); \quad D_{2n}(iv).$$

Das asymptotische Verhalten spielt hier keine Rolle, weil v stets $\leq v_0$ ist. Da nur $D_{2n}(iv)$ in v gerade ist, scheidet $D_{-2n-1}(v)$ aus. Insgesamt haben wir mit zunächst noch unbestimmten Koeffizienten a_{2n} für H_z den Ansatz zu machen

$$H_z = H_0 \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n} D_{2n}(u) D_{2n}(iv). \quad (\text{II.16})$$

Aus (II.14) erkennt man, daß die konfluente hypergeometrische Reihe für $a = -n$ abbricht. Die entstehenden Polynome sind bis auf einen Faktor die Hermite'schen Polynome, so daß die Beziehung

$$D_m(u) = e^{-\frac{u^2}{4}} H e_m(n) \quad m=0, 1, 2, \dots \quad (\text{II.17})$$

gilt.

Die Randbedingungen (II.9) heißt jetzt

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_{2n} D_{2n}(u) D_{2n}(iv_0) = 1. \quad (\text{II.18})$$

Die $D_{2n}(u)$ bilden im Intervall $-\infty < u < +\infty$ ein orthogonales Funktionssystem, so daß man (II.18) sofort nach a_{2n} auflösen kann:

$$a_{2n} = \frac{1}{N(D_{2n}(u)) D_{2n}(iv_0)} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} D_{2n}(u) du. \quad (\text{II.19})$$

Dabei ist die Norm von $D_{2n}(u)$ (vgl. [4], S. 107):

$$N(D_{2n}(u)) = \int_{-\infty}^{\infty} [D_{2n}(u)]^2 du = (2n)! \sqrt{2\pi}. \quad (\text{II.20})$$

Das Integral in (II.19) ist bekannt (vgl. [5], S. 150):

$$\int_{-\infty}^{\infty} D_{2n}(u) du = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{u^2}{4}} H e_{2n}(u) du = \frac{2\sqrt{\pi}(2n)!}{n! 2^n}. \quad (\text{II.21})$$

Wir setzen (II.20) und (II.21) in (II.19) ein und erhalten mit (II.16) die endgültige Lösung

$$H_z = H_0 \sqrt{2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} \cdot \frac{D_{2n}(u) D_{2n}(iv)}{D_{2n}(iv_0)} \quad (\text{II.22})$$

Für die Stromkomponenten ergibt sich nach (II.7) und (II.8):

$$J_u = - \sqrt{\frac{2}{\pi \lambda}} H_0 \frac{i}{\sqrt{u^2 + v^2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} \frac{D_{2n}(u) D'_{2n}(iv)}{D_{2n}(iv_0)} \quad (\text{II.23})$$

$$J_v = \sqrt{\frac{2}{\pi \lambda}} H_0 \frac{1}{\sqrt{u^2 + v^2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} \frac{D'_{2n}(u) D_{2n}(iv)}{D_{2n}(iv_0)} \quad (\text{II.24})$$

Die Funktionen $D'_{2n}(\zeta)$ kann man mittels der Formel ([4], S. 121)

$$D'_v(\zeta) = \frac{1}{2} \zeta D_v(\zeta) - D_{v+1}(\zeta) \quad (\text{II.25})$$

auf $D_{2n}(\zeta)$ und $D_{2n+1}(\zeta)$ zurückführen.

Um die strenge Lösung zu diskutieren, werden wir die beiden Grenzfälle des dünnen und des dicken parabolischen Zylinders gesondert untersuchen.

III. Der dünne parabolische Zylinder

Wenn wir von einem dünnen parabolischen Zylinder sprechen, meinen wir den Grenzfall $(\beta p) \ll 1$. Wir setzen sogar $\sqrt{2\beta p} = v_0 \ll 1$ voraus. Dann ist im Innern des Supraleiters erst recht $v \ll 1$. Wir beschränken uns auf eine solche Umgebung des Scheitels, daß der Abstand des Aufpunkts vom Scheitel höchstens gleich einiger Eindringtiefen ist, d.h. wir fordern $|u| \leq 0(1)$.

Wir entwickeln zunächst die Quotienten $D_{2n}(iv)/D_{2n}(iv_0)$ in Gl. (II.22) nach Potenzen von v und v_0 indem wir in (II.13) $k = 2n$ setzen und die nach (II.14) rasch hinschreibende Reihe benützen. Es ist

$$D_{2n}(iv)/D_{2n}(iv_0) \approx 1 - (v_0^2 - v^2)(n + \frac{1}{4}) \quad (\text{III.1})$$

Die Glieder höherer Ordnung haben wir zwar bis einschließlich der Glieder der Ordnung $0(v_0^6)$, $0(v_0^4 v^2)$, $0(v_0^2 v^4)$ und $0(v^6)$ berechnet, wollten sie aber in (III.1) nicht anschreiben. Dann multipliziert man mit der entsprechenden Entwicklung für $\exp\left(-\frac{v_0^2 - v^2}{4}\right)$. Zur Auswertung von (II.22) müssen Reihen der Form

$$S_m(u) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n^m}{2^n n!} D_{2n}(u) \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{III.2})$$

aufsummiert werden. Dies ist im Anhang geschehen [Formeln (A.7) bis (A.10)]. Nach einiger Zwischenrechnung folgt:

$$H_z = H_0 \left\{ 1 - \frac{1}{8} (v_0^2 - v^2) u^2 - \frac{1}{8} v_0^4 \left(1 - \frac{5}{48} u^4 \right) + \frac{1}{8} v_0^2 v^2 \left(1 - \frac{u^4}{8} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{384} v^4 u^4 + \frac{5}{64} v_0^6 \left(u^2 - \frac{61}{3600} u^6 \right) - \frac{3}{32} v_0^4 v^2 \left(u^2 - \frac{5}{288} u^6 \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{512} v_0^2 v^4 \left(1 + \frac{9}{2} u^2 + \frac{11}{12} u^4 - \frac{5}{24} u^6 \right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{512} v^6 \left(1 - \frac{7}{2} u^2 + \frac{11}{12} u^4 - \frac{19}{360} u^6 \right) \right\} + O(v_0^8). \quad (\text{III.3})$$

Die Komponenten der Stromdichten ergeben sich durch einfache Differentiationen:

$$J_u = - \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \frac{v}{2\sqrt{u^2 + v^2}} \left\{ u^2 + v_0^2 \left(1 - \frac{u^4}{8} \right) + \frac{1}{24} v^2 u^4 - \right. \\ \left. - \frac{3}{4} v_0^4 \left(u^2 - \frac{5}{288} u^6 \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{32} v_0^2 v^2 \left(1 + \frac{9}{2} u^2 + \frac{11}{12} u^4 - \frac{5}{24} u^6 \right) - \right. \\ \left. - \frac{3}{64} v^4 \left(1 - \frac{7}{2} u^2 + \frac{11}{12} u^4 - \frac{19}{360} u^6 \right) + O(v_0^8) \right\}. \quad (\text{III.4})$$

$$J_v = - \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \frac{1}{2} \frac{u}{\sqrt{u^2 + v^2}} \left\{ v_0^2 - v^2 + \frac{5}{24} v_0^4 u^2 - \right. \\ \left. - \frac{1}{4} v_0^2 v^2 u^2 + \frac{1}{24} v^2 u^2 + \frac{5}{8} v_0^6 \left(1 - \frac{61}{1200} u^4 \right) - \right. \\ \left. - \frac{3}{4} v_0^4 v^2 \left(1 - \frac{5}{96} u^4 \right) + \frac{9}{128} v_0^2 v^4 \left(1 + \frac{11}{27} u^2 - \frac{5}{36} u^4 \right) + \right. \\ \left. + \frac{7}{128} v^6 \left(1 - \frac{11}{21} u^2 + \frac{19}{420} u^4 \right) + O(v_0^8) \right\}. \quad (\text{III.5})$$

Die Gln. (III.3), (III.4) und (III.5) gelten nur für $v_0 \ll 1$, $|u| \leq 0(1)$. Für $v = v_0$ ist $H_z = H_0$ und $J_v = 0$, wovon man sich leicht überzeugt.

Längs der Scheitellinie des parabolischen Zylinders, welche durch $u = 0$; $v = v_0$ gekennzeichnet ist, werden die Komponenten der Stromdichte:

$$[J_u]_{0, v_0} = - \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \cdot \frac{v_0^2}{2} \left(1 - \frac{v_0^2}{64} \dots \right) = - \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} (\beta p) \left(1 - \frac{(\beta p)}{32} \dots \right) \quad (\text{III.4a})$$

$$[J_v]_{0, v_0} = 0. \quad (\text{III.5a})$$

Zum Vergleich schreiben wir die Stromdichte an der Oberfläche eines dünnen Kreiszylinders vom Radius R im longitudinalen Feld an (vgl. [I]):

$$[J_\varphi]_R = - \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \frac{(\beta R)}{2} \left[1 - \frac{(\beta R)^2}{8} \dots \right]. \quad (\text{III.6})$$

Da ρ , der Scheitelkrümmungsradius der Parabel, und R einander entsprechen, darf man (III.4a) und (III.6) miteinander vergleichen. Bereits die nullten Näherungen weichen in dem Sinne voneinander ab, daß beim parabolischen Zylinder die Abschirmströme stärker zusammengedrängt werden als beim Kreiszylinder. Man könnte es so ausdrücken, daß der Meissner-Effekt beim parabolischen Zylinder stärker ausgeprägt ist als beim Kreiszylinder. Bei letzterem kann das Feld von allen Seiten her eindringen, so daß die Änderungen des Feldes (es kommt auf $|\text{rot } \mathfrak{H}|$ an) kleiner werden. Man versteht dies anschaulich, wenn man bedenkt, daß sich der dünne parabolische Zylinder in einiger Entfernung vom Scheitel ähnlich wie eine Platte verhalten muß, während er bei ganz großen Entfernungen sogar als dicker Supraleiter anzusprechen ist.

Interessant ist auch die Verschiedenheit der Korrekturglieder in (III.4a) und (III.6) bezüglich der Potenz, mit der die Parameter eingehen.

Für eine ebene Platte der Dicke $2d$ ist im Abstand x von der Mittelebene, wenn sich die Platte in einem Magnetfeld H_0 befindet:

$$H = H_0 \mathfrak{C}0 \mathfrak{f} \beta x / \mathfrak{C}0 \mathfrak{f} \beta d; \quad \sqrt{4\pi\lambda} \cdot J = H_0 \mathfrak{S}in \beta x / \mathfrak{C}0 \mathfrak{f} \beta d \quad (\text{III.6a})$$

An der Oberfläche ist

$$\sqrt{4\pi\lambda} \cdot J_0 = H_0 \mathfrak{I}g(\beta d). \quad (\text{III.6b})$$

Um den Übergang zur Feldverteilung bei der Platte auch quantitativ zu verfolgen, setzen wir $|u| \gg v_0$ voraus. Damit soll gerade zum Ausdruck gebracht werden, daß sich der Aufpunkt in einiger Entfernung vom Scheitel der Parabel befindet. Jetzt erweist es sich als unzweckmäßig, von der strengen Lösung (II.22) auszugehen. Man kann zunächst anschaulich sagen, daß sich H_z für $|u| \gg v_0$ mit u wesentlich langsamer ändert als mit v , weil sich H_z an der Oberfläche des parabolischen Zylinders (mit u) überhaupt nicht ändert [Randbedingung (II.9)!], dagegen beim dicken parabolischen Zylinder senkrecht zur Oberfläche, also in Richtung abnehmender v bei konstantem u , exponentiell.

Wir schreiben deshalb die Differentialgleichung (II.6) versuchsweise in

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 H_z}{\partial v^2} - \frac{u^2}{4} H_z &= \Lambda \left(\frac{v^2}{4} H_z - \frac{\partial^2 H_z}{\partial u^2} \right) \\ \Lambda &\rightarrow 1 \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.7})$$

um, und betrachten die rechte Seite als Störungsglied. Nun kann man die Störungsrechnung in der üblichen Weise durchführen, indem man in (III.7) mit dem Ansatz

$$H_z = H_0 \sum_{\nu=0}^{\infty} \Lambda^{\nu} \varphi_{\nu}(u, v) \quad (\text{III.8})$$

eingeht. Man läßt dann am Schluß $\lambda \rightarrow 1$ gehen. Der Ansatz (III.8) in (III.7) eingetragen, liefert sofort die Rekursionsformel

$$\frac{\partial^2 \psi_{v+1}}{\partial v^2} - \frac{u^2}{4} \psi_{v+1} = \frac{v^2}{4} \psi_v - \frac{\partial^2 \psi_v}{\partial u^2}, \quad (\text{III.9})$$

während sich für ψ_0 die Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial v^2} - \frac{u^2}{4} \Psi_0 = 0 \quad (\text{III.10})$$

ergibt, welche die Lösung

$$\Psi_0 = \mathfrak{Cof} \frac{uv}{2} / \mathfrak{Cof} \frac{uv_0}{2} \quad (\text{III.11})$$

hat. Diese Lösung ist bereits der Randbedingung (II.9) angepaßt. Das ist deshalb möglich und notwendig, weil (III.9) eine inhomogene Differentialgleichung für ψ_{v+1} ist. Diese kann man sofort so lösen, daß die Lösung für $v = v_0$ verschwindet:

$$\psi_{v+1} = \frac{2}{u} \int_v^{v_0} \left[\frac{\chi^2}{4} \Psi_v(u, \chi) - \frac{\partial^2}{\partial u^2} \Psi_v(u, \chi) \right] \mathfrak{Sin} \left(\frac{u}{2} (\chi - v) \right) d\chi. \quad (\text{III.12})$$

Für uns genügt die Näherung:

$$H_z \approx H_0 \mathfrak{Cof} \frac{uv}{2} / \mathfrak{Cof} \frac{uv_0}{2}. \quad (\text{III.13})$$

Man betrachte die beiden in Fig. 1 eingetragenen Strecken x_0 und \hat{x} . Die rechten Endpunkte liegen auf derselben Kurve $u = \text{const.}$ Infolgedessen können wir auf Grund unserer Transformationsformel (II.4) statt (III.13)

$$H_z \approx H_0 \mathfrak{Cof} \beta \hat{x} / \mathfrak{Cof} \beta x_0 \quad (\text{III.14})$$

schreiben. Läßt man $|u|$ immer mehr wachsen, dann nähert sich (III.14) der Lösung für die Platte, weil der Abstand der beiden Strecken gegen Null geht. Setzt man übrigens $|uv_0| \ll 1$ voraus und entwickelt (III.13) in eine Potenzreihe nach dem Parameter v_0 und der Variablen v , dann ergibt sich

$$H_z \approx H_0 \left\{ 1 - \frac{1}{8} (v_0^2 - v^2) u^2 + O(u^4 v_0^4) \right\}. \quad (\text{III.15})$$

Dies stimmt mit den ersten Gliedern von (III.3) überein. Das muß auch so sein, weil bei der Herleitung von (III.3) nur $v_0 \ll 1$ und $|u| \leq 0(1)$ vorausgesetzt worden war. Darunter fällt auch die Voraussetzung, unter denen (III.14) zulässig ist, nämlich $v_0 \ll |u|$.

IV. Der dicke parabolische Zylinder

Der dicke parabolische Zylinder wird durch $v_0 \gg 1$ charakterisiert. Der Fall, daß sich der Aufpunkt, in dem Feld und Strom berechnet werden sollen, in einer Entfernung vom Scheitel der Parabel befindet, die groß ist gegen den Krümmungsradius ρ im Scheitel, braucht nicht mehr gesondert behandelt zu werden. Wir haben ihn im zweiten Teil des Abschnittes III bereits miterledigt, weil unser Näherungsverfahren (III.7) bis (III.14) nur $u \gg v_0$ zur Voraussetzung hatte. Diese ist auch hier erfüllt. In sehr großer Entfernung vom Scheitel nähert sich also

die Feldverteilung derjenigen bei der Platte, deren Dicke jetzt allerdings groß gegen die Eindringtiefe ist, so daß wir den einfachen exponentiellen Abfall des Feldes senkrecht zur Oberfläche des parabolischen Zylinders ansetzen dürfen.

Es bleibt also nur noch der Fall zu untersuchen, daß der Aufpunkt in der Nähe des Scheitels liegt. Es genügt aber, hier einen Vergleich mit einem Kreiszylinder vom Radius $R = p$ durchzuführen. Deshalb berechnen wir nur die Stromdichte in der Scheitellinie des parabolischen Zylinders, indem wir in (II.23) $u = 0$ und $v = v_0$ setzen:

$$\left. \begin{aligned} [J_u]_0; v_0 &= - \sqrt{\frac{2}{\pi \lambda}} H_0 \frac{1}{v_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n! 2^n} D_{2n}(0) \frac{i D'_{2n}(i v_0)}{D_{2n}(i v_0)} \\ &= - \sqrt{\frac{2}{\pi \lambda}} H_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n! 2^n} D_{2n}(0) \left(-\frac{1}{2} - \frac{i}{v_0} \frac{D_{2n+1}(i v_0)}{D_{2n}(i v_0)} \right). \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.1})$$

Hier wurde von (II.25) mit $w = i v_0$ Gebrauch gemacht und $D'_{2n}(i v_0)$ auf $D_{2n+1}(i v_0)$ und $D_{2n}(i v_0)$ zurückgeführt, um die Differentiation von asymptotischen Reihen zu vermeiden. Eine allgemeine Funktion des parabolischen Zylinders $D_\nu(z)$ besitzt die asymptotische Entwicklung ([4], S. 121):

$$\left. \begin{aligned} D_\nu(z) &\approx e^{-\frac{z^2}{4}} z^\nu \left[1 - \frac{\nu(\nu-1)}{2z^2} + \frac{\nu(\nu-1)(\nu-2)(\nu-3)}{2 \cdot 4 z^4} - \dots \right] \\ |z| &\gg 1 \quad |z| \gg |\nu| \quad |\arg(z)| < \frac{3\pi}{4}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.2})$$

Elementare Rechnung liefert:

$$\frac{i}{v_0} \frac{D_{2n+1}(i v_0)}{D_{2n}(i v_0)} \approx -1 - \frac{2n}{v_0^2} - \frac{4n^4 - 5n^2 + 2n}{v_0^4} + O(v_0^{-6}). \quad (\text{IV.3})$$

Bei der Auswertung von (IV.1) begegnet man wieder den im Anhang unter (A.7) bis (A.10) berechneten Summen, allerdings für den speziellen Wert $u = 0$. Es macht aber keinerlei Schwierigkeiten, Feld- und Stromverteilung für $u \neq 0$ und $v \neq v_0$ anzugeben. Die hier benützte Summe $S_4(0) = 17/256$ haben wir im Anhang nicht vermerkt, weil wir sie über (A.5) und (A.6) gleich für $u = 0$ ausgerechnet haben.

Es ist somit:

$$[J_u]_0; v_0 = - \frac{H_0}{4\pi\lambda} \left[1 - \frac{1}{2\beta p} - \frac{31}{512(\beta p)^2} + O(\beta^{-3} p^{-3}) \right]. \quad (\text{IV.4})$$

Zum Vergleich schreiben wir die entsprechende Formel für den Kreiszylinder an

$$\left. \begin{aligned} [I_\varphi]_R &= \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \frac{i I_0(i\beta R)}{I_1(i\beta R)} \\ &= - \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \left[1 - \frac{1}{2\beta R} - \frac{11}{64(\beta R)^2} + O(\beta^{-3} R^{-3}) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.5})$$

(I_ν = Besselsche Funktion). Bis auf Glieder der Ordnung $0(\beta^{-2} p^{-2})$ stimmen die Formeln überein. Erst die nächsten Glieder weichen voneinander ab, aber auch hier, so wie beim dünnen parabolischen Zylinder im Vergleich zum dünnen Kreiszylinder, im Sinne eines stärker ausgeprägten Meissner-Effektes beim parabolischen Zylinder.

V. Die parabolisch zylindrische Aussparung im unendlichen Supraleiter (Kerbwirkung)

Zum Unterschied zu den bisherigen Betrachtungen ist jetzt das Gebiet $v \gg v_0$ (vgl. auch Fig. 1) supraleitend. Das äußere Magnetfeld verläuft parallel zur z -Achse im Gebiet $v \leq v_0$.

Alle Gln. (II.1) bis (II.12) gelten auch hier. Auch die Lösung für die Differentialgleichung (II.11) ist dieselbe wie im Abschn. II, nämlich $D_{2n}(u)$.

Die Feldstärke H_z muß, wie früher, eine gerade Funktion in u sein. Anders ist es bei der Abhängigkeit von v . Das Argument, das in Abschnitt II zur Wahl von $D_{2n}(iv)$ führte, entfällt hier, da die positive y -Achse $v = 0$ jetzt außerhalb des Supraleiters liegt. Dort ist sowieso $H_z = H_0$ für alle u und $v \leq v_0$. Wir müssen unter den beiden linear unabhängigen Lösungen $D_{2n}(iv)$ und $D_{-2n-1}(v)$ von (II.12) — mit $k = 2n$ — diejenige auswählen, welche nicht zu unendlichen Stromdichten führt. Ein Blick auf die asymptotische Entwicklung (IV.2) läßt sofort erkennen, daß $D_{2n}(iv)$ unbrauchbar ist. Die Rechnung läuft ebenso wie in Abschnitt II, so daß wir sofort die Formeln (II.22, 23 und 24) umschreiben können:

$$H_z = \sqrt{2} H_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} \frac{D_{2n}(u) D_{-2n-1}(v)}{D_{-2n-1}(v_0)}, \quad (\text{V.1})$$

$$J_u = - \sqrt{\frac{2}{\pi \lambda}} \frac{H_0}{\sqrt{u^2 + v^2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} \frac{D_{2n}(u) D'_{-2n-1}(v)}{D_{-2n-1}(v_0)}, \quad (\text{V.2})$$

$$J_v = \sqrt{\frac{2}{\pi \lambda}} \frac{H_0}{\sqrt{n^2 + v^2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} \frac{D'_{2n}(u) D_{-2n-1}(v)}{D_{-2n-1}(v_0)}. \quad (\text{V.3})$$

$D'_{2n}(u)$ drücken wir mittels der Beziehung (II.25) durch $D_{2n+1}(u)$ und $D_{2n}(u)$ aus, während für $D'_{-2n-1}(v)$ die entsprechende Beziehung

$$D'_{-2n-1}(v) = \frac{1}{2} v D_{-2n-1}(v) - D_{-2n}(v) \quad (\text{V.4})$$

gültig ist. Die Funktionen $D_{-2n-1}(v)$ und $D_{-2n}(v)$ lassen sich nach Gl. (II.13) durch elementare Funktionen und durch konfluente hypergeometrische Reihen ausdrücken, die aber im Gegensatz zu Abschnitt II (ganzzahlige positive Indizes der Funktionen des parabolischen Zylinders) nicht abbrechen:

$$D_{-2n-1}(v) = e^{-\frac{v^2}{4}} \left\{ \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{2^n n!} {}_1F_1\left(n + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{v^2}{2}\right) - \frac{2^n n!}{(2n)!} v {}_1F_1\left(n + 1; \frac{3}{2}; \frac{v^2}{2}\right) \right\} \quad (\text{V.5})$$

$$D_{-2n}(v) = e^{-\frac{v^2}{4}} \left\{ \frac{2^n n!}{(2n)!} {}_1F_1\left(n; \frac{1}{2}; \frac{v^2}{2}\right) - \frac{1}{2} \frac{v}{\pi} \frac{n!}{n!} {}_1F_1\left(n + \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \frac{v^2}{2}\right) \right\}. \quad (\text{V.6})$$

Dabei wurde $\Gamma(n + \frac{1}{2})$ der Gl. (A.15) entnommen.

Zur weiteren Diskussion der strengen Lösungen (V.; 2, 3) unterscheiden wir wieder die Fälle $v_0 \ll 1$ und $v_0 \gg 1$.

1. $v_0 \ll 1$. Anschaulich bedeutet das, daß ein unendlicher Supraleiter einen schmalen Einschnitt besitzt.

Wir beschränken uns auf die Berechnung der u -Komponente der Stromdichte an der Oberfläche in erster Näherung. Erste Näherung bedeutet, daß wir $D'_{-2n-1}(v_0)/D_{-2n-1}(v_0)$ nach Potenzen von v_0 entwickeln, aber bereits Glieder mit der ersten Potenz unterdrücken:

$$\frac{D'_{-2n-1}(v_0)}{D_{-2n-1}(v_0)} = \frac{1}{2} v_0 - \frac{D_{-2n}(v_0)}{D_{-2n-1}(v_0)} \approx - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{2^{2n} (n!)^2}{(2n)!}. \quad (\text{V.7})$$

Gl. (V.7) erlaubt nun die erste Näherung von (V.2) in der Form

$$[J_u]_{v=v_0} \approx \frac{2}{\pi \sqrt{\lambda}} \frac{H_0}{\sqrt{u^2 + v_0^2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^n n!}{(2n)!} D_{2n}(u) \quad (\text{V.8})$$

zu schreiben. Die dabei auftretende Summe kann durch ganze transzendente Funktionen ausgedrückt werden [s. Anhang (A.19)], so daß die erste Näherung für die Stromdichte

$$[J_u]_{v=v_0} \approx \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \cdot \frac{1}{\sqrt{u^2 + v_0^2}} \left[u \operatorname{erf}\left(\frac{u}{2}\right) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{4}} \right] \quad (\text{V.9})$$

wird. Die Funktion $\operatorname{erf}(z)$ ist das Fehlerintegral [s. Anhang (A.18)]. In der Nennerwurzel $\sqrt{u^2 + v_0^2}$ darf man v_0 nicht vernachlässigen, weil $u = 0$ sein kann (im Scheitel). Die maximale Stromdichte tritt, weil die rechte Seite von (V.9) eine gerade Funktion von u ist, im Scheitel auf:

$$|J|_{\max} = \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi} v_0} = \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \sqrt{\frac{2}{\pi\beta p}}. \quad (\text{V.10})$$

Eine Verbesserung der Formel (V.10) erhalten wir, wenn wir in (V.7) bis zu den Gliedern v_0 entwickeln:

$$\frac{D'_{-2n-1}(v_0)}{D_{-2n-1}(v_0)} = - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{2^{2n} (n!)^2}{(2n)!} + \frac{v_0}{2} \left(n + 1 - \frac{(2^n n!)^4}{[(2n)!]^2} \right) + O(v_0^2). \quad (\text{V.7a})$$

Damit wird die maximale Stromdichte [Gl. (V.2) mit $v = v_0$]:

$$J_{\max} = \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \cdot \frac{1}{v_0} \left\{ \sqrt{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^n n!}{(2n)!} D_{2n}(0) - v_0 \sqrt{2} \times \right. \\ \left. \times \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)}{2^n n!} D_{2n}(0) - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^{2n} (n!)^2}{[(2n)!]^2} D_{2n}(0) \right] \right\}. \quad (\text{V.11})$$

Die erste Summe auf der rechten Seite dieser Gl. (V.11) haben wir soeben angegeben [s. Anhang Gl. (A.19) mit $u=0$]. Die zweite Summe ist ebenfalls schon berechnet worden [Anhang (A.7) und (A.8) mit $u=0$]. In die dritte Summe ist zunächst

$$D_{2n}(0) = (-1)^n \frac{(2n)!}{2^{2n} n!} \quad (\text{V.12})$$

einzutragen, was sofort aus (II.13) mit $k=2n$ und $u=0$ folgt. Dadurch entsteht eine Summe

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^{2n} (n!)^2 (-1)^n}{(2n)!} = \lim_{\zeta \rightarrow -1} {}_2F_1 \left(1, 1; \frac{1}{2}; \zeta \right), \quad (\text{V.13})$$

die wir durch eine hypergeometrische Funktion ausgedrückt haben. Die hypergeometrische Funktion ist definiert durch (s. etwa [4], S. 10!) die Potenzreihe

$${}_2F_1(a, b; c; \zeta) = 1 + \frac{a \cdot b}{c} \frac{\zeta}{1!} + \frac{(a)(a+1)b(b+1)}{(c)(c+1)} \frac{\zeta^2}{2!} + \dots \quad (\text{V.14})$$

Für $\zeta = -1$ würde die Reihe schlecht konvergieren. Deswegen transformieren wir zunächst die hypergeometrische Funktion in (V.13) mittels der Transformationsformel ([4], S. 13)

$${}_2F_1(a, b; c; \zeta) = (1-\zeta)^{-a} {}_2F_1 \left(a, c-b; c; \frac{\zeta}{\zeta-1} \right). \quad (\text{V.15})$$

Läßt man jetzt $\zeta \rightarrow -1$ gehen, dann ergibt sich eine besser konvergierende Reihe

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2^n n!)^2 (-1)^n}{(2n)!} = \frac{1}{2} {}_2F_1 \left(1, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \right). \quad (\text{V.16})$$

Damit wird die maximale Stromdichte in zweiter Näherung, wenn wir gleich $v_0 = \sqrt{2\beta\dot{p}}$ eintragen:

$$\left. \begin{aligned} |J|_{\max} &= \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \sqrt{\frac{2}{\pi\beta\dot{p}}} \times \\ &\times \left[1 + \sqrt{\frac{\pi\beta\dot{p}}{8}} \left({}_2F_1 \left(1, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \right) - \frac{3}{2} \right) + O(\beta\dot{p}) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.17})$$

Das Analogon beim kreissymmetrischen Problem bestünde in einem eingefrorenen Magnetfeld in einer kreiszylindrischen Bohrung vom Radius R in einem unendlichen Supraleiter. Hierfür ist die Stromverteilung, wie man sich leicht überlegt

$$J_{\varphi} = \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \frac{K_1(\beta r)}{K_0(\beta R)}. \quad (\text{V.18})$$

$K_n(\zeta)$ sind die modifizierten Hankelschen Funktionen (vgl. [4], S. 28). An der Wand der Bohrung ist $r=R$. Setzt man jetzt $\beta R \ll 1$ voraus, dann ergibt sich mit bekannten ([4], S. 29) Entwicklungen die (V.17) entsprechende Formel in erster Näherung zu

$$[J_{\varphi}]_{\max} = \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \cdot \frac{1}{\beta R (\log 2 - \log(\gamma\beta R))}, \quad (\text{V.19})$$

(γ ist die Euler-Mascheronische Konstante). Man erkennt das völlig andere Verhalten von Schlitz und Bohrung. Die maximale Stromdichte wird an der Wand der Bohrung wesentlich größer, weil die Magnetfeldröhre beinahe wie eine Singularitätslinie wirkt, so daß man sich nicht zu wundern braucht, wenn der Betrag von $\text{rot } \vec{H}$ größer wird als im Falle des eingeschnittenen parabolischen Zylinders.

In Gl. (V.17) können wir das kurz ausdrücken, was wir in Analogie zur Elastizitätslehre *Kerbwirkung* nennen können.

Läßt man in Gl. (V.9) $|u| \gg 1$ werden, dann kann man sofort v_0^2 gegen u^2 streichen und erhält unter Verwendung der asymptotischen Reihe für das Fehlerintegral ([4], S. 126) die Gleichung:

$$J_u = \frac{H_0}{\sqrt[4]{4\pi\lambda}} \left[1 + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{|u|^3} e^{-\frac{u^2}{4}} \dots \right]. \quad (\text{V.20})$$

In einiger Entfernung vom Kerbgrund ($u=0$) verhält sich der Supraleiter so, als ob er aus zwei getrennten durch Ebenen begrenzten supraleitenden Halbräumen bestünde. Man kann dies auch allgemeiner durch Anwendung des in Abschnitt III entwickelten Näherungsverfahrens [Gln. (III.7) und f.] zeigen. Von den dort abgeleiteten Formeln brauchen nur (III.11) und die auf ihr fußenden Gln. (III.13 und 14) abgeändert zu werden. Es sei betont, daß sich (III.12) nicht ändert. Statt (III.11) müssen wir

$$\psi_0 = \frac{\exp\left(-\frac{uv}{2}\right)}{\exp\left(-\left|\frac{uv_0}{2}\right|\right)} \quad (\text{V.21})$$

schreiben, um den Bedingungen im Unendlichen zu genügen. In (V.21) ist unsere obige Feststellung bereits enthalten, wie die Analogie zu Abschnitt II, S. 9 zeigt.

2. $v_0 \gg 1$. Wir gehen wie in Abschnitt IV vor und verwenden die asymptotischen Entwicklungen (IV.2) für die Funktionen $D_{-2n-1}(v)$ und $D_{-2n}(v)$. Es genügt auch hier, die maximale Stromdichte im Scheitel $u=0$ $v=v_0$ anzugeben. Die Rechnung enthält keinerlei neues gegenüber den Rechnungen in Abschnitt IV. Das Ergebnis ist:

$$|J|_{\max} = \frac{H_0}{\sqrt[4]{4\pi\lambda}} \left[1 + \frac{1}{2\beta p} - \frac{33}{32(\beta p)^2} + O(\beta^{-3} p^{-3}) \right]. \quad (\text{V.22})$$

Wertet man zum Vergleich die Formel (V.18) für die Stromdichte an der Wand der kreiszylindrischen Bohrung mit eingefangenen Magnetfeld aus, wobei jetzt $\beta R \gg 1$ ist, dann liefern die bekannten Hankelschen Reihen ([4], S. 32):

$$|I|_{\max} = \frac{H_0}{\sqrt[4]{4\pi\lambda}} \left[1 + \frac{1}{2\beta R} - \frac{9}{64(\beta R)^2} \right]. \quad (\text{V.23})$$

Man erkennt die Übereinstimmung zwischen (V.22) und (V.23) bis auf Glieder der Ordnung $(\beta p)^{-2}$, für $p=R$. Die Glieder der Ordnung $(\beta p)^{-2}$ zeigen, daß sich an der Wand der kreiszylindrischen Bohrung im unendlichen Supraleiter, mit eingefangenen Magnetfeld, die Stromlinien stärker zusammen drängen als längs der Scheitellinie der in den unendlichen Supraleiter eingefrästen Nut. In einiger Entfernung von der Scheitellinie finden wir wieder die durch (V.21) charakterisierten Verhältnisse. Die Ableitung der Näherung (V.21) und weiterer Gleichungen, die durch Anwendung von (III.12) folgen würden, ist wie in Abschnitt IV nur an die Voraussetzung $|u| \gg v_0$ gebunden. In einiger Entfernung haben wir also Verhältnisse wie beim unendlichen Halbraum. Die Stromdichte an der Oberfläche ist dort $H_0/4\pi\lambda$. An der Wand der kreiszylindrischen Bohrung ist sie aber überall durch (V.23) gegeben. Das Glied der Ordnung $(\beta p)^{-2}$ in (V.22) zeigt also die Tendenz an, sich den Verhältnissen beim Halbraum anzupassen. Wenn man sich überlegt, wie man näherungsweise bei einem Zylinder mit beliebigem Querschnitt, allerdings ohne Kanten, im longitudinalen Feld die Stromverteilung findet, dann weisen unsere Erfahrungen mit dem parabolischen Zylinder und mit der parabolisch-zylindrischen Aussparung im unendlichen Supraleiter den Weg. In nullter Näherung rechnet man mit $H_0/4\pi\lambda$ wie beim Halbraum. In erster Näherung rechnet man mit der Formel (V.23) bis auf die Glieder der Ordnung $(\beta R)^{-2}$, wo bei für R der Krümmungsradius im Aufpunkt der Querschnittskurve in der x, y -Ebene zu setzen ist. Erst bei noch höheren Näherungen muß man auf die Abweichungen von der Kreiszylindergestalt in der Umgebung des Aufpunktes eingehen.

Anhang

1. Kennt man von einer gewöhnlichen Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$f(x) \varphi_v''(x) + g(x) \varphi_v'(x) + [h(x) + \lambda_v] \varphi_v(x) = 0 \quad (\text{A.1})$$

die zu einem Randwertproblem gehörigen Eigenwerte λ_v und Eigenfunktionen φ_v , die man etwa als normiert annehmen kann, dann läßt sich unter gewissen einschränkenden Bedingungen eine *gegebene* Funktion $\Phi(x)$ nach den φ_v entwickeln

$$\Phi(x) = \sum_{v=1}^{\infty} a_v \varphi_v(x) \quad (\text{A.2})$$

mit

$$a_v = \langle \varphi_v(x), \Phi(x) \rangle. \quad (\text{A.3})$$

Es interessieren nun Summen S_m der Form

$$S_m(x) = \sum_{v=1}^{\infty} a_v \lambda_v^m \varphi_v(x). \quad (\text{A.4})$$

Falls diese überhaupt existieren, gilt, wie man aus (A.1) sogleich ersieht, die Rekursionsformel

$$S_{m+1}(x) = -h(x) S_m(x) - g(x) S_m'(x) - f(x) S_m''(x). \quad (\text{A.5})$$

Falls die Reihen (A.4) nicht konvergieren, kann man unter Umständen die Rekursionsformel formal zur Erklärung der Summen gewisser divergenter Reihen benutzen.

Die Differentialgleichung für die Funktionen des parabolischen Zylinders lautet (II.11):

$$D_{2n}''(x) + \left(2n + \frac{1}{2} - \frac{x^2}{4}\right) D_{2n}(x) = 0. \quad (\text{A.6})$$

Wegen (II.21)

$$\int_{-\infty}^{\infty} D_{2n}(x) dx = \frac{2 \sqrt{\pi} (2n)!}{n! 2^n}$$

und (II.20)

$$\int_{-\infty}^{\infty} D_{2m}(x) D_{2n}(x) dx = \sqrt{2\pi} (2n)! \delta_{mn}$$

gilt folgende Entwicklung

$$S_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{D_{2n}(x)}{2^n n!} = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (\text{A.7})$$

Mittels der Rekursionsformel (A.5), in der

$$f(x) = \frac{1}{2}; \quad g(x) = 0; \quad h(x) = \frac{1}{4} - \frac{x^2}{8}$$

zu setzen ist, definiert man die eventuell divergenten Summen

$$S_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n D_{2n}(x)}{n! 2^n} = \frac{x^2 - 2}{8 \sqrt{2}}, \quad (\text{A.8})$$

$$S_2 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n^2 D_{2n}(x)}{n! 2^n} = \frac{x^4 - 4x^2 - 4}{64 \sqrt{2}}, \quad (\text{A.9})$$

$$S_3 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n^3 D_{2n}(x)}{n! 2^n} = \frac{x^6 - 6x^4 - 44x^2 + 40}{512 \sqrt{2}}. \quad (\text{A.10})$$

2. Zur Berechnung der Summe

$$T(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^n n!}{(2n)!} D_{2n}(x) \quad (\text{A.11})$$

beschränkt man sich, weil $D_{2n}(x)$ eine gerade Funktion von x ist, auf $x \geq 0$ und darf eine Variable $t \geq 0$ mittels der Transformation

$$t = \frac{x^2}{4} \quad (\text{A.12})$$

eingeführen. Man definiert jetzt eine neue Funktion $F(t)$

$$F(t) \equiv \frac{T(2\sqrt{t})}{\sqrt{t}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^n n!}{(2n)!} \cdot \frac{D_{2n}(2\sqrt{t})}{\sqrt{t}}. \quad (\text{A.13})$$

Gliedweise Anwendung der Laplace-Transformation (vgl. [6], S. 93, Formel (71)) liefert

$$f(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} F(t) dt = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^{2n} n! \Gamma(n + \frac{1}{2})}{(2n)!} \frac{(1-s)^n}{(1+s)^{n+\frac{1}{2}}} \quad (\text{A.14})$$

Aus der Funktionalgleichung $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$ und $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$ folgt:

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \cdot \frac{(2n)!}{2^{2n} n!}. \quad (\text{A.15})$$

Damit wird die Reihe (A.14) eine geometrische Reihe. Die Summation liefert

$$f(s) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{1+s}} \cdot \frac{1}{1 - \frac{1-s}{1+s}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{1+s}} + \frac{1}{s\sqrt{1+s}} \right]. \quad (\text{A.16})$$

Die Rücktransformation auf die Variable t kann man den Tabellen entnehmen [S. 87, Formel (8) und S. 90, Formel (37)]:

$$F(t) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[\frac{e^{-t}}{\sqrt{\pi t}} + \operatorname{erf}(\sqrt{t}) \right]. \quad (\text{A.17})$$

Hier ist

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\zeta^2} d\zeta. \quad (\text{A.18})$$

Man geht nun in (A.13) von $F(t)$ zu $T(2\sqrt{t})$ über und transformiert mittels (A.12) wieder auf die ursprüngliche Variable x :

$$T(x) = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{x^2}{4}\right) + \frac{\sqrt{\pi}}{4} x \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2}\right). \quad (\text{A.19})$$

Literatur

- [1] LAUE, M. v.: Theorie der Supraleitung, 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1949. — [2] MARCUS, P.: Phys. Rev. **88**, 373 (1952). — [3] NÄUBAUER, M., u. G. U. SCHUBERT: Z. Physik (im Druck). — [4] MAGNUS, W., u. F. OBERHETTINGER: Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik, 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1948. — [5] BUCHHOLZ, H.: Die konfluente hypergeometrische Funktion. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1953. — [6] DOETSCH, G.: Tabellen zur Laplace-Transformation und Anleitung zum Gebrauch. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1947.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Der Aufbau von Glimmentladungs-Polymerisaten verschiedener Entstehungsbedingungen und seine Veränderung durch Elektronenbestrahlung

Von

ANDREAS BROCKES und HANS KÖNIG

Mit 10 Figuren im Text

(Eingegangen am 5. April 1958)

Die in einer Benzol- oder Methan-Glimmentladung entstehenden Polymerisate zeigen im Aufbau gewisse Gemeinsamkeiten mit elektronenbestrahlten organischen Folien. Da die Polymerisate außerdem in der elektronenmikroskopischen Präpariertechnik als „Kohlehüllen“-Abdrucke eine Rolle spielen, wird ihr Aufbau bei verschiedenen Entstehungsbedingungen an Hand der Ultrarotspektren untersucht. Die Auswirkung der unterschiedlichen Strukturen auf die mechanischen Eigenschaften des Polymerisates wird diskutiert und durch elektronenmikroskopische Aufnahmen der Hüllabdrucke von ZnO-Nadeln und ihrer Deformation nachgewiesen.

Problemstellung

In einer Reihe von Arbeiten wurde der Abbau organischer Folien aus Polyäthylen [1], Nitrozellulose [2], [3] und Polystyrol [2], [3] beim Beschuß mit schnellen Elektronen untersucht. Zwischen organischen Folien dieser Art und Polymerisaten, wie sie in einer Glimmentladung aus Benzol [4] oder Methan [5], [6] entstehen, existieren eine Reihe interessanter Zusammenhänge, die es nahelegen, den Aufbau dieser Polymerisate durch Untersuchung einer Reihe von Eigenschaften näher zu ergründen. Das Problem fällt sofort ins Auge, wenn man z.B. das Ultrarotspektrum einer mit 70 kV-Elektronen bei $0,2 \text{ Asec/cm}^2$ beaufschlagten Polystyrolfolie [3] (Fig. 1a) mit demjenigen eines in Benzoldampf bei 800 V und $1,3 \text{ Asec/cm}^2$ (vgl. Tabelle 1) entstandenen Polymerisats (Fig. 1b) vergleicht: Die Ultrarotspektren von durch Elektronen abgebautem Polystyrol und von in der Glimmentladung aufgebautem Benzol-Polymerisat stimmen praktisch überein. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang ein Vergleich der in der Glimmentladung mit der in der elektronenbestrahlten Polystyrolfolie umgesetzten Energie: Zur Bildung des Benzol-Polymerisates bei 800 V wurden $7,7 \times 10^5 \text{ Wsec/g}$ umgesetzt (vgl. Tabelle 1), während die Polystyrolfolie nach Bestrahlung mit $0,2 \text{ Asec/cm}^2$ etwa $9,8 \times 10^5 \text{ Wsec/g}$ * aus dem Elektronenstrahl aufgenommen hat; auch diese Werte stimmen also recht gut miteinander

* Umrechnung s. A. BROCKES a. a. O., S. 354.

überein. Ein ähnlicher Einklang im Ultrarotspektrum ist zwischen durch Elektronen abgebauten Polyäthylenfolien [1] und in Methan bei 800 V aufgebauten Glimmentladungs-Polymerisaten (Fig. 1c) zu finden.

Bei den oben genannten Kunststoff-Folien führte steigende Elektronenbestrahlung nicht nur zu Änderungen des Ultrarotspektrums [3], sondern bereits ein Stadium früher zu Vernetzungen, die sich in einer Verminderung der Löslichkeit [2], einer Verbesserung der Temperaturbeständigkeit [2], [7] und damit einer geringeren Verdampfbarkeit (Massenschwund) [3] beim Erhitzen im Vakuum bemerkbar machen. Mit diesen Erscheinungen parallel ändern sich die mechanischen Eigenschaften [8] (z.B. durch Erhöhung des Elastizitätsmoduls), verbessert sich die elektrische Leitfähigkeit [3] und verschieben sich die optischen Absorptionskanten [3] in Gebiete größerer Wellenlänge. Alle diese Eigenschaften ändern sich auch, wenn man Glimmentladungs-Polymerisate mit Elektronen bestrahlt; einige von ihnen sollen im folgenden diskutiert werden. Da die ionisierende Wirkung von Elektronen und Ionen hier schon bei der Entstehung der Schichten eine Rolle spielt, wird man bereits eine Einwirkung der Herstellungsdaten (z.B. der Glimmentladungs-Spannung) auf den Aufbau der Schichten zu erwarten haben.

Herstellung der Polymerisate

In einer Glimmentladung, die in einer Kohlenwasserstoff-Atmosphäre brennt, werden nach älteren Untersuchungen [9], [10], [11] die Moleküle in verschiedene Bruchstücke zerschlagen, die teilweise wieder zu größeren Komplexen rekombinieren. Auf der Kathode und der Anode bilden sich dabei feste Schichten. Die Eigenschaften der auf der Anode entstehenden Polymerisatschicht wurden von KÖNIG und HELWIG [4] näher beschrieben; dabei weisen sie besonders auf die Möglichkeit hin, mit diesen Schichten räumliche Abdrücke von elektronenmikroskopischen Präparaten herzustellen, indem man das Präparat in der Glimmentladung mit einer solchen Polymerisatschicht umhüllt und das Objekt dann herauslöst. Die zurückbleibende dünne „Kohlehülle“ läßt auch bei dickeren, sonst undurchstrahlbaren Objekten alle Einzelheiten der Objektoberfläche erkennen.

Die Masse der Kohlehüllen elektronenmikroskopischer Präparate ist nun für fast alle in Betracht kommenden Untersuchungsmethoden viel zu klein. Für Elektronenbeugung reicht die Dicke zwar aus, aber da die Polymerisate völlig ungeordnet aufwachsen, erhält man nur breite, diffuse Beugungsringe, deren Auswertung keinen genaueren Einblick in den Aufbau gestattet. Stellt man sich in einer geeigneten Apparatur größere Polymerisatmengen von einigen mg her, so würde eine chemische Analyse des Polymerisataufbaus, die mehr als nur die Zusammen-

setzung aus den einzelnen Elementen angibt, trotzdem nur schwer möglich sein, unter anderem, weil das Polymerisat fast völlig unlöslich ist.

Als geeigneter Weg erwies sich schließlich die Aufnahme der Ultrarotabsorptionsspektren mit einem Leitz-Ultrarotspektrographen*. Dazu mußten zunächst Folien aus dem Polymerisat in einer Dicke von etwa 10μ hergestellt werden, die in Durchstrahlung brauchbare Absorptionsspektren ergaben. In einer wassergekühlten Glimmentladungskammer nach HELWIG [12] wurden die Polymerisate auf der Anode auf

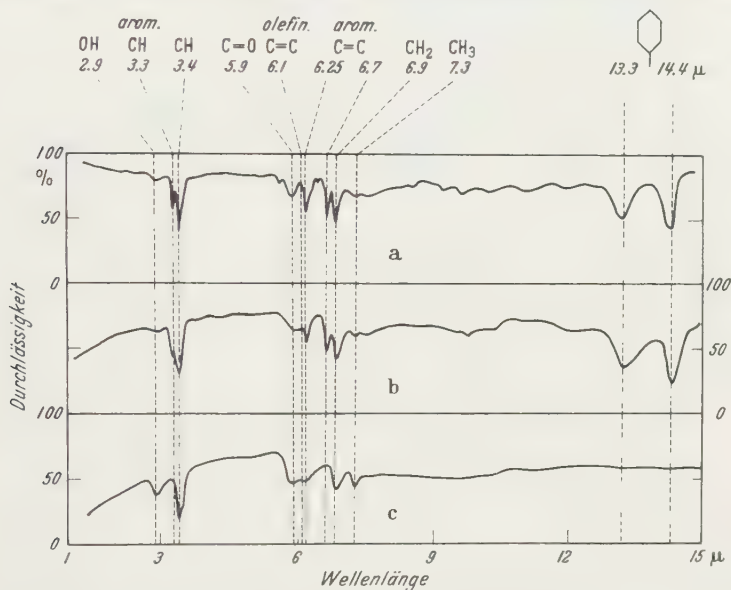


Fig. 1. a Ultrarotspektrum einer Polystyrolfolie nach Bestrahlung mit 70 kV-Elektronen bei $0,2 \text{ Asec/cm}^2$. b Ultrarotspektrum eines Benzol-Glimmentladungs-Polymerisats, das bei 800 V und $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ in 1,5 Std entstanden ist. Massendicke $1,3 \text{ mg/cm}^2$. c Ultrarotspektrum eines Methan-Glimmentladungs-Polymerisats, das bei 800 V und $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ in 2 Std entstanden ist. Massendicke $1,1 \text{ mg/cm}^2$.

Glasplättchen aufgefangen. Bei 20 mm Elektrodenabstand und 50 cm^2 Elektrodenfläche konnten Stromstärke und Brennspannung variiert und gemessen werden. Die Zeiten zur Erzielung der nötigen Schichtdicken sind je nach Gasart und elektrischen Daten sehr verschieden und betragen bis zu einigen Stunden. Von den Glasplättchen ließen sich die Folien in Wasser ablösen und auf geeignete Träger über eine Fläche ($3 \times 25 \text{ mm}^2$), die für die Ultrarotmessung ausreicht, freitragend aufspannen. Eine störende Wasseradsorption blieb dabei nach Trocknung unter einer 40 Watt-Lampe nicht zurück, wie die Ultrarotspektren zeigen; denn bei ungefähr $2,7\mu$, der intensivsten Ultrarotbande des Wassers, tritt, wie z.B. Fig. 1b zeigt, keine Absorptionsbande auf.

* Für die Bereitstellung seines Spektrographen sagen wir Herrn Professor Dr. K. H. HELLWEGE herzlichen Dank

Die Masse pro cm^2 Schichtfläche wurde für die einzelnen Polymerisatfolien durch Wägung ermittelt.

Ultrarotspektren verschiedener Polymerisate

Von zwei ähnlich dicken Schichten zeigt Fig. 1b das Ultrarotspektrum eines bei 800 V entstandenen Benzol-Polymerisats, Fig. 1c eines

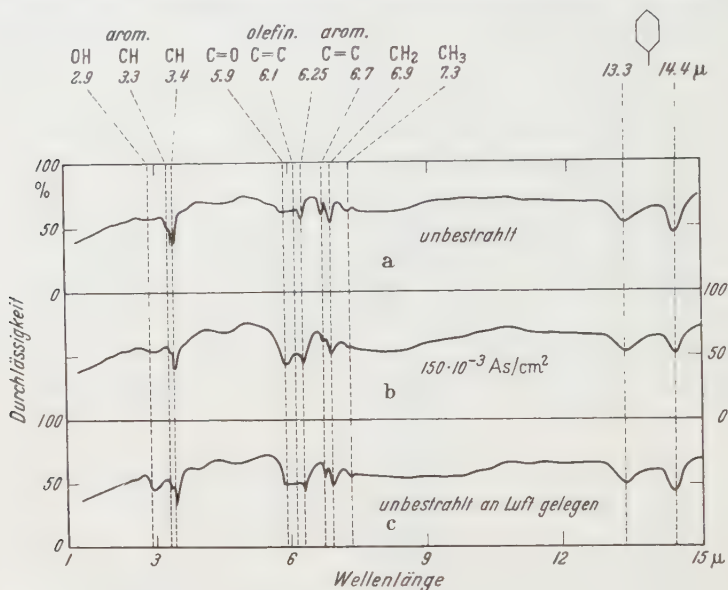


Fig. 2a—c. Ultrarotspektrum eines Benzol-Polymerisats, das bei 500 V und $3 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ in 2 Std. entstanden ist, a unmittelbar nach der Herstellung; b nach Bestrahlung mit 70 kV-Elektronen bei $0,15 \text{ Asec/cm}^2$; c unbestrahlte Folie, nachdem sie ebenso lang wie die unter b bestrahlte Folie an Luft lag

bei der gleichen Spannung gewonnenen Methan-Polymerisats. Alle für die Zuordnung der charakteristischen Absorptionsbanden zu bestimmten chemischen Gruppen maßgebenden Arbeiten sind in dem ausführlichen Werk von BELLAMY [13] zusammenfassend ausgewertet, so daß wir uns unter Fortlassung aller Einzelzitate darauf im folgenden beziehen werden. Die Zuordnung der Banden ist in Fig. 1 eingetragen.

Das Ultrarotspektrum der Methan-Polymerisate unterscheidet sich von dem der Benzol-Polymerisate im wesentlichen durch das Fehlen aller aromatischen Banden. Es wäre ja auch relativ unwahrscheinlich, daß sich unter den Aufbauprodukten in der Methan-Glimmentladung ganze Kohlenstoffsechseringe finden. Da infolge der geringeren Aufwachsgeschwindigkeit der Methan-Polymerisate die zur Bildung von 1 g Polymerisat verbrauchte Energie um rund 1 Zehnerpotenz größer ist als bei Benzol-Polymerisaten, muß in der Methanentladung von vornherein mit einem stärker abgebauten Polymerisat gerechnet werden.

Im Gegensatz zur starken Änderung des Ultrarotspektrums organischer Folien durch Elektronenbestrahlung ist die Änderung nach Einstrahlung von Elektronen ähnlicher Ladungsdichten bei Glimmentladungspolymerisaten gering, wie Fig. 2 an einem bei 500 V entstandenen

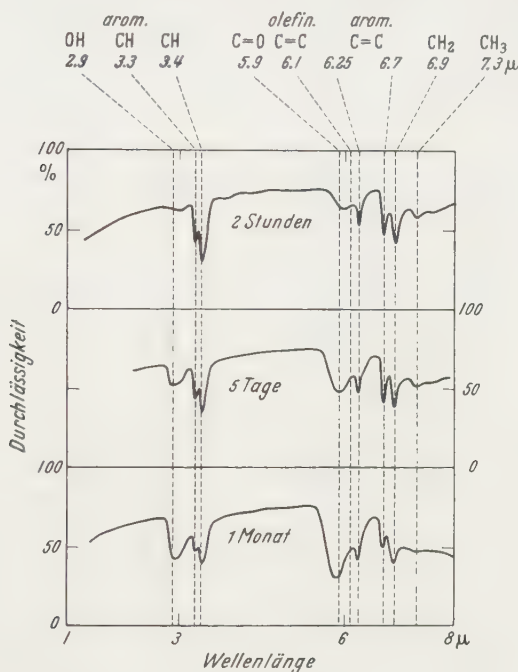


Fig. 3. Änderung des Ultrarotspektrums der 800 V-Schicht aus Fig. 1b beim Lagern an Zimmerluft

Benzol-Polymerisat zeigt. Die in Fig. 2b nach Elektronenbestrahlung am stärksten hervortretende Änderung beruht auf Sauerstoffaufnahme (Oxydation) der Schichten, sie wird im wesentlichen durch Liegen der Schichten an Luft hervorgerufen, wie Fig. 2c beweist. Während Fig. 2 die durch Liegen an Luft zusätzlich entstehenden OH- und C=O-Banden an einer bei 500 V hergestellten Schicht zeigt, ist diese Erscheinung an einer bei 800 V entstandenen Benzol-Polymerisatschicht nach 2 Std., 5 Tagen und 1 Monat in Fig. 3 dargestellt. Diese starke Affinität bestimmter nicht abgesättigter Molekülgruppen zum Sauerstoff wird unterbunden, wenn man die Schichten unmittelbar nach ihrer Herstellung im Vakuum erhitzt. Für ein bei 800 V hergestelltes Benzol-Polymerisat zeigt Fig. 4 im Ultrarotspektrum den Erfolg dieser Manipulation, nachdem die Schicht $\frac{1}{2}$ Std. bei 400° C im Vakuum getempert wurde: Bei 400° C sind die ursprünglich schwach angedeuteten (Fig. 4a) OH- und C=O-Banden abgebaut und ein Teil der aktivsten Molekülgruppen

verdampft* worden, was auch aus der allgemeinen Zunahme der Durchlässigkeit hervorgeht. So behandelte Polymerisatschichten erfahren beim Liegen an Luft keine Änderung mehr in ihrem Ultrarotspektrum (Fig. 4c).

Daß außer der Oxydation bei der Elektronenbestrahlung der Benzol-Polymerisate im Ultrarotspektrum der Schichten keine größere Veränderung eintritt, ist verständlich, wenn man bedenkt, daß z.B. zur Herstellung der in Fig. 2 diskutierten Schicht bereits etwa $7 \cdot 10^5$ Wsec/g

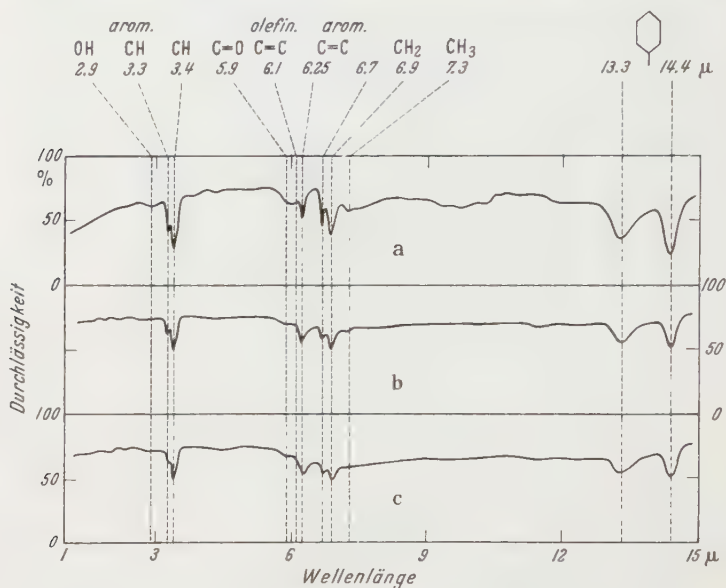


Fig. 4a—c. Ultrarotspektrum der 800 V-Schicht aus Fig. 1b, a unmittelbar nach der Herstellung; b nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen im Vakuum bei 400°C ; c nach 3 Wochen Liegen an Zimmerluft

aufgewendet wurden, demgegenüber also die praktisch gleich große Energieaufnahme bei der Elektronenbestrahlung nicht mehr viel anrichten kann. Man wird also erst wieder eine merkliche Änderung im Ultrarotspektrum und damit im Aufbau solcher Schichten zu erwarten haben, wenn man entweder mit höheren Elektronenladungsdichten bestrahlt, oder wenn man die Spannung bei der Herstellung der Schichten erhöht. Diese Schlußweise folgt auch aus einer Analogiebetrachtung zwischen der Verschiebung der Absorptionskante organischer Folien [3] nach längeren Wellen bei Elektronenbestrahlung steigender Ladungsdichte und der Verschiebung der Absorptionskante von Glimmentladungspolymerisaten nach größeren Wellenlängen, wenn man die Spannung bei der Herstellung

* Vgl. H. KÖNIG u. G. HELWIG a. a. O., S. 497.

in der Glimmentladung erhöht. Fig. 5 zeigt die Durchlässigkeit* von Benzol-Polymerisaten, die bei 500 V, 800 V und 3000 V entstanden sind, als Funktion der Wellenlänge im sichtbaren Spektralgebiet. Über

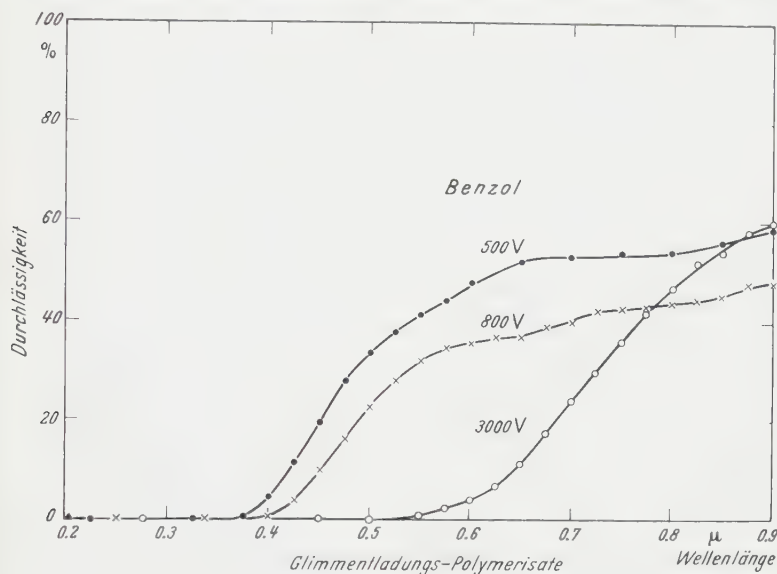


Fig. 5. Durchlässigkeit von Benzol-Polymerisaten zwischen 0,2 und 0,9 μ . Herstellungsdaten s. Tabelle 1

die Herstellungsdaten gibt Tabelle 1 Auskunft; sie macht verständlich, daß die 3000 V-Schicht wegen ihrer geringeren Massendicke die beiden anderen Schichten im nahen Ultrarot an Durchlässigkeit übertrifft.

Tabelle 1

Spannung	Stromdichte	Zeit	Masse pro cm^2 Schichtfläche	Ladungs- dichte	Energiedichte	Für 1 g Poly- merisat erforder- liche Energie
Volt	A/cm^2	Std	g/cm^2	As/cm^2	Ws/cm^2	Ws/g
500	$3 \cdot 10^{-4}$	2	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,2	$1,1 \cdot 10^3$	$6,9 \cdot 10^5$
800	$2,4 \cdot 10^{-4}$	1,5	$1,3 \cdot 10^{-3}$	1,3	$1,0 \cdot 10^3$	$7,7 \cdot 10^5$
3000	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,5	$0,53 \cdot 10^{-3}$	1,8	$5,4 \cdot 10^3$	$100 \cdot 10^5$

Fig. 6 zeigt die Ultrarotabsorptionsspektren der bei 500 V, 800 V und 3000 V entstandenen Schichten, sie läßt erkennen, daß mit steigender Herstellungsspannung in der Glimmentladung ähnlich starke Änderungen im Ultrarotspektrum hervorgerufen werden können wie bei der Bestrahlung organischer Folien mit sehr hohen Elektronenladungsdichten. Bemerkenswert ist der Unterschied zwischen Fig. 6b

* Wegen der Unsicherheit der Dichte dieser Schichten wurde zunächst darauf verzichtet, die Absorptionskonstante als Funktion der Wellenlänge darzustellen.

und 6c: Bei 3000 V bilden sich in der Glimmentladung niedrig substituierte aromatische Anteile praktisch nicht mehr, und von allen CH-Absorptionen ist nur mehr ein kleiner Rest der Valenzschwingungsbande bei $3,4\text{ }\mu$ übriggeblieben; die Substanz ist also sehr wasserstoffarm geworden.

Zur Erklärung dieses Unterschieds sei zunächst daran erinnert, daß die Dicke der in einer Glimmentladung gebildeten Polymerisatschichten nach Untersuchungen von HAEFER [6] außer vom Produkt Strom-

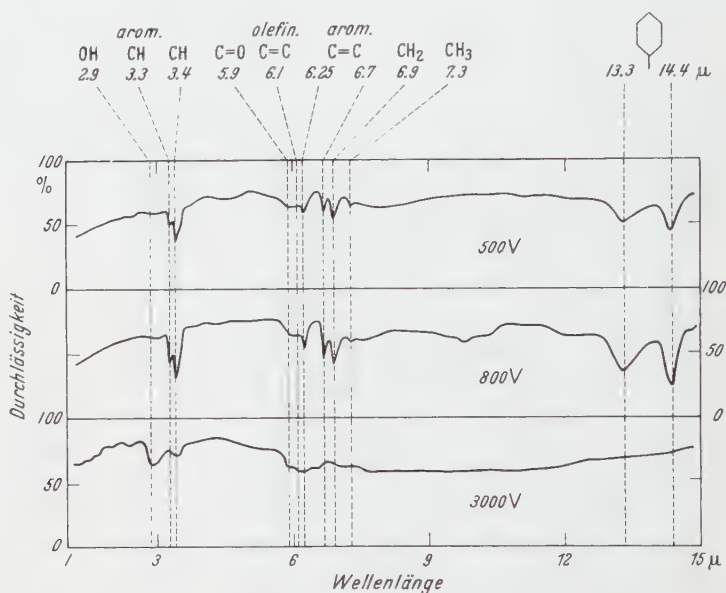


Fig. 6. Ultrarotspektren von Benzol-Polymerisaten verschiedener Herstellungsspannung. Nähere Daten s. Tabelle 1

dichte \times Zeit wesentlich von der Brennspannung abhängt, und zwar sinkt die Aufwachsgeschwindigkeit mit wachsender Spannung ziemlich stark ab. Das heißt aber, daß die zur Erzielung einer bestimmten Schichtdicke umgesetzte elektrische Energie stark mit der Spannung wächst. Für die drei Schichten der Fig. 6 ist die zur Bildung von 1 g Polymerisat nötige Energie in Tabelle 1 eingetragen. Da zur Erzeugung der Polymerisate bei 3000 V also über eine Zehnerpotenz mehr an Energie umgesetzt wird als bei 800 V, ist verständlich, daß das Polymerisat aus viel stärker abgebauten Molekülbruchstücken zusammengesetzt ist und deshalb keine niedrig substituierten aromatischen Ringe und nur noch wenig Wasserstoff enthält. Stattdessen ist die Anzahl ungesättigter $C=C$ -Bindungen in der 3000 V-Schicht größer; da diese verschiedenen konjugiert auftreten, absorbieren sie in dem breiten Spektralbereich zwischen $5,9\text{ }\mu$ und $6,6\text{ }\mu$.

Die Zunahme der konjugierten Doppelbindungen bei zunehmender Brennspannung folgt auch aus der Verschiebung der Absorptionskante (Fig. 5) im sichtbaren Spektralgebiet nach längeren Wellenlängen. Die Schlußweise ist die gleiche wie bei der Elektronenbestrahlung organischer Folien [3]. Die Absorptionskanten verlaufen hier ziemlich flach, da bei der Polymerisation in der Glimmentladung Komplexe mit mehr oder weniger konjugierten C=C-Bindungen entstehen, deren niedrigste Anregungsenergien ganz verschiedene Größe haben.

Mechanische Stabilität der Polymerisate („Kohlehüllen“)

Da bei der Bestrahlung von Polymerisaten mit Elektronen sich außer einer störenden Oxydation das Ultrarotspektrum kaum ändert

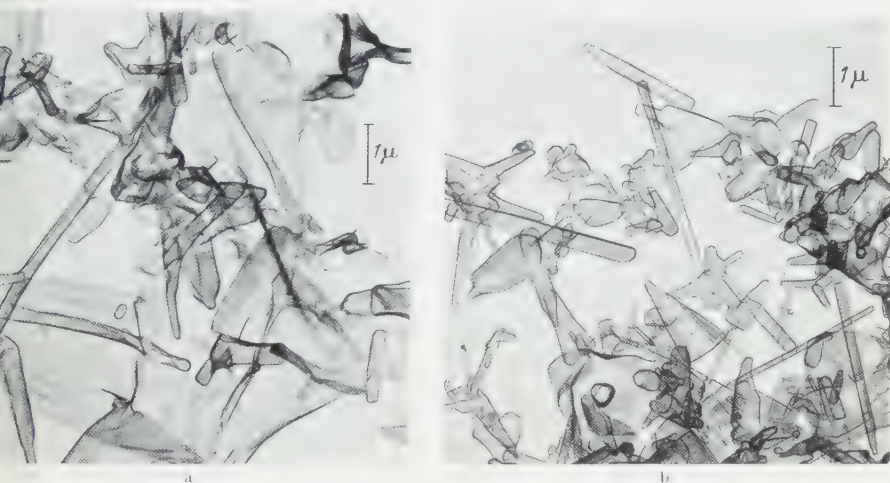


Fig. 7a u. b. „Kohlehüllen“ von Zinkoxyd, hergestellt in einer Benzol-Glimmentladung bei 500 V und $1,2 \cdot 10^{-4}$ A/cm² in 2 $\frac{1}{4}$ min. Vergrößerung 7800fach, a vor dem Herauslösen des ZnO nicht mit Elektronen bestrahlt, b vor dem Herauslösen mit Elektronen bestrahlt

(Fig. 2b), sicher aber weitere Vernetzungen als Folge der Elektroneneinstrahlung ausgelöst werden, wurde zu ihrem Nachweis die mechanische Stabilität von elektronenmikroskopischen Hüllabdrucken [4], [14] herangezogen. Als zu umhüllendes Objekt eignet sich Zinkoxyd wegen seiner langen hexagonalen Nadeln, die sich aus der Polymerisathülle mit verdünnter Salzsäure bequem herauslösen lassen. Stellt man in einer Glimmentladung in Benzoldampf bei 500 V und einer Stromdichte, die etwa der der Tabelle 1 entspricht, die Hüllen in etwa 2 min her, so erhält man nach Herauslösen des Zinkoxyds das elektronenmikroskopische Bild in Fig. 7a: Verbogene, in sich zusammengefallene Hüllen. Bestrahlt man das Präparat aber vor dem Herauslösen mit 70 kV-Elektronen, etwa 0,15 Asec/cm² (in Analogie zu Fig. 2b) und löst dann

das ZnO heraus, so behält man stabile Hüllen (Fig. 7b) übrig. Die Elektronenbestrahlung erhöht also die Anzahl der Vernetzungen in diesem Benzol-Polymerisat, was sich im Ultrarotspektrum (Fig. 2b) nur in einer ganz geringen Abnahme der Absorption in den verschiedenen Kohlenwasserstoffbanden bemerkbar macht, da jede Bildung einer Vernetzung mit dem Verlust zweier H-Atome verbunden ist.

Es liegt der Einwand nahe, daß die dicken, für die Spektraluntersuchung benutzten Polymerisatschichten eine andere Struktur als die



Fig. 8. „Kohlehüllen“ von ZnO, hergestellt in einer Benzol-Glimmentladung bei 4000 V und $1,2 \cdot 10^{-4}$ A/cm² in 2,5 min.
Vergrößerung 7800fach

dünnen Hüllen haben könnten und darum beide nicht unmittelbar vergleichbar seien, weil die beim Aufbau der dicken Schicht zuerst entstehenden Schichtteile dem Elektronenbombardement aus der Glimmentladung viel länger als bei der in 2 min erfolgten Herstellung der Hüllen ausgesetzt seien. Da die Reichweite der 500 V-Elektronen in der Polymerisatschicht aber nur etwa 200 Å beträgt [15], [16] und damit in der Gegend der Hüllendicke liegt, wird bei der Herstellung dicker Polymerisatschichten die zuerst entstandene unterste Lage

gerade nur ebenso lange vom Elektronenbombardement erreicht wie bei der Erzeugung dünner Hüllen, so daß dadurch kein Unterschied im Aufbau beider Schichten auftreten kann.

Auf Grund der Ultrarotergebnisse (Fig. 6c) muß erwartet werden, daß bei höheren Spannungen hergestellte Hüllen sehr viel stärker vernetzt sind und deshalb bereits ohne nachträgliche Elektronenbestrahlung hinreichend stabil sind. Die Bestätigung liefert Fig. 8 mit Hüllen, die bei 4000 V, $1,2 \cdot 10^{-4}$ A/cm² in 2,5 min entstanden sind.

Nach GRASENICK und HAEFER [5] sollen sich „Kohlehüllen“, die in einer Glimmentladung in Methan erzeugt wurden, anders als Benzol-Polymerisate verhalten und auch ohne nachträgliche Elektronenbestrahlung schon einwandfreie, hinreichend stabile Hüllen ermöglichen. Um zu prüfen, ob hier, ähnlich wie bei der Herstellung von Glanzkohlenstoff [17], zwischen den aliphatischen und den aromatischen Kohlenwasserstoffen ein wesentlicher Unterschied im Verhalten auch bei der Glimmentladung vorliegt, sind wir dieser Frage nachgegangen

und haben Methan-Polymerisathüllen bei ähnlichen Daten wie die in Benzol hergestellten erzeugt. Fig. 9a zeigt, daß auch diese Hüllen bei 500 V und $1,2 \cdot 10^{-4}$ A/cm² ähnlich instabil nach dem Herauslösen des ZnO in sich zusammenfallen, während sie nach vorheriger Bestrahlung mit 70 kV-Elektronen und etwa 0,15 Asec/cm² längs der langen Kristallnadeln stabil bleiben. Methan- und Benzol-Polymerisate unterscheiden sich nur durch die verschiedenen Zeiten bei der Herstellung gleich dicker Schichten: Wie bereits S. 78 erwähnt wurde, ist die Aufwachs-

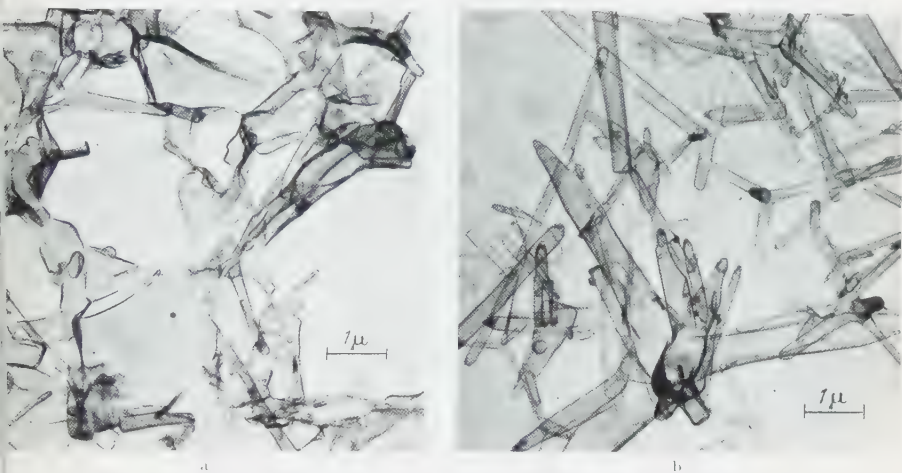


Fig. 9a u. b. „Kohlehüllen“ von Zinkoxyd hergestellt in einer Methan-Glimmentladung bei 500 V und $1,2 \cdot 10^{-4}$ A/cm² in 6 min. Vergrößerung 7800fach, a vor dem Herauslösen des ZnO nicht mit Elektronen bestrahlt, b vor dem Herauslösen des ZnO mit Elektronen bestrahlt

geschwindigkeit bei den aus Methan erhaltenen Schichten kleiner als bei den aus Benzol erzeugten. Der Widerspruch zu GRASENICK und HAEFER [5] dürfte daran liegen, daß die dort nicht angegebene Brennspannung möglicherweise höher lag als bei uns; denn auch bei Methan erhält man analog zu Benzol (Fig. 8) von vornherein stabile Hüllen, wenn man die Glimmentladung bei einigen 1000 V brennen läßt. Daß die von HAEFER [6] untersuchten Methanschichten sich anders verhalten, wird an den anderen Aufwuchsbedingungen in der von ihm benutzten Hochvakuumladung liegen, die unter Verwendung eines zum elektrischen Feld senkrechten Magnetfeldes bei Drucken unter 10^{-3} Torr brennt.

Die Ergebnisse über Polymerisathüllen aus Benzol und Methan seien ergänzt durch eine kurze Bemerkung über Hüllen aus Kohlaufdampfschichten nach BRADLEY [18]. Aus dem Elektronenbeugungsbild dieser Schichten folgt ein ähnlicher Aufbau wie er von Ruß beschrieben [19], [20] wurde. Die Absorptionskante dieser Schichten liegt bei noch längeren Wellenlängen als die der in Fig. 5 eingetragenen

Polymerisatschichten. Mit diesem Befund in Einklang ist eine bereits recht hohe spezifische elektrische Leitfähigkeit, die man bei Polymerisatschichten nur erhält [21], wenn man die Glimmentladung bei Spannungen über 5 kV betreibt und die Schichten auf heißer Anodenunterlage kondensiert. Das Ultrarotspektrum dieser Schichten ist bereit weitestgehend eingeebnet, enthält also keine charakteristischen Banden mehr. Aus all diesen Erscheinungen muß man schließen, daß Hüllen aus aufgedampfter Kohle mechanisch ebenfalls sehr stabil sein müssen.

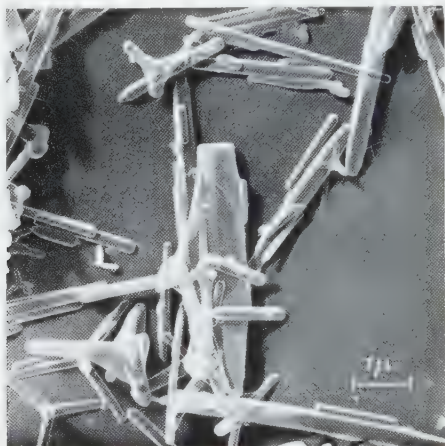


Fig. 10. Kohleabdruck von ZnO nach BRADLEY. Photographisches Negativ. Vergrößerung 7500fach

Daß das tatsächlich der Fall ist, zeigt Fig. 10, wiederum an einem Zinkoxydpräparat. Das Bild läßt außerdem erkennen, daß mit der Kohleumhüllung beim Aufdampfen von Kohle in gutem Vakuum eine plastische Wirkung durch Schrägbedampfung verknüpft ist. Neben diesem Vorteil hat die Methode bei der Herstellung von Hüllen den Nachteil, daß die der Aufdampfquelle abgekehrte Seite des zu bedampfenden Präparats zu dünn wird, um der nachträglichen Lösungsmanipulation

standzuhalten. Dieser Nachteil ist allerdings teilweise zu beheben, indem man das Präparat während des Aufdampfprozesses an der Aufdampfquelle vorbeibewegt.

Literatur

- [1] BROCKES, A., u. R. KAISER: *Naturwiss.* **43**, 53 (1956). — [2] BROCKES, A., M. KNOCH u. H. KÖNIG: *Z. wiss. Mikrosk.* **62**, 450 (1955). — [3] BROCKES, A.: *Z. Physik* **149**, 353 (1957). — [4] KÖNIG, H., u. G. HELWIG: *Z. Physik* **129**, 494 (1951). — [5] GRASENICK, F., u. R. HAEFER: *Phys. Verh.* **4**, 102 (1954). — [6] HAEFER, R.: *Acta phys. Austriaca* **9**, 1 (1954). — [7] KÖNIG, H.: *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl.* **1946**, 24. — [8] CHARLESBY, A.: *Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A* **215**, 187 (1952). — SUN, K. H.: *Mod. Plastics* **32**, No. 1, 141 (1954). — [9] HARKINS, W. D.: *Trans. Faraday Soc.* **30**, 221 (1934). — [10] EISENHUT, O., and R. CONRAD: *Trans. Faraday Soc.* **30**, 215 (1934). — [11] EISENHUT, O., u. R. CONRAD: *Z. Elektrochem.* **36**, 654 (1930). — [12] HELWIG, G.: *Z. Physik* **132**, 621 (1952). — [13] BELLAMY, L. J.: *Ultrarotspektrum und chemische Konstitution*. Darmstadt 1955. — [14] KÖNIG, H.: *Naturwiss.* **35**, 261 (1948). — [15] BOTHE, W.: *Handbuch der Physik*, Bd. 22, 2. — [16] LANE, R. O., and D. J. ZAFARANO: *Phys. Rev.* **94**, 960 (1954). — [17] HOFMANN, K. A., u. U. HOFMANN: *Ber. dtsch. chem. Ges.* **59**, 2433 (1926). — [18] BRADLEY, D. E.: *Brit. J. Appl. Phys.* **5**, 65 (1954). — [19] KÖNIG, H.: *Z. Physik* **129**, 483 (1951). — [20] ENDTER, F.: *Z. anorg. allg. Chem.* **263**, 191 (1950). — [21] PAGNIA, H.: *Darmstädter Dissertation*.

Aus dem Institut für Experimentelle und Angewandte Physik
der Universität Tübingen

Verschärfte Messung diskreter Energieverluste von 35 keV-Elektronen an Gasen*

Von

W. DIETRICH

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. April 1958)

Mit den in ¹ beschriebenen, gegenüber früher verbesserten, im sog. Kaustik-Strahlengang arbeitenden elektrostatischen Geschwindigkeits-Analysator werden zunächst die bei hohen Strahlstromdichten von H. BOERSCH entdeckten anomalen Energieverbreiterungen im primären Elektronenstrahl bestätigt.

Aus diesem Grunde ist eine Auflösungsgrenze von 0,25 eV mit Elektronen aus der Bariumoxyd-Kathode ($T = 1460^\circ \text{K}$) nur dann erreichbar, wenn der Strahlstrom sehr gering ($2 \mu\text{A}$) gehalten wird.

An diesen auf 35 keV beschleunigten Elektronen besonders hoher Monochromasie werden die diskreten Energieverluste bei Wechselwirkung mit den Molekülen N_2 , O_2 und den Atomen He, Ne, Ar, Kr, Xe neu bestimmt. Die Spektren sind gegenüber früheren Messungen mit schnellen Elektronen in weitere Linien aufgelöst. Bei den Atomen lassen sich die gefundenen Werte zwanglos in die optischen Termschemata einordnen.

I. Einleitung und Problemstellung

Wie in einer vorhergehenden Arbeit¹ berichtet wurde, konnte durch geeignete Linsendimensionierung und Einstellung des sog. Kaustik-Strahlenganges die Auflösung des elektrostatischen Geschwindigkeits-Analysators wesentlich verbessert werden. Die Auflösungsgrenze des Analysators, d.h. der Abstand zweier Linien, die bei monochromatischem Primärstrahl gerade noch trennbar sind, kann unmittelbar nicht bestimmt werden, da sich ein exakt monochromatischer Strahl bisher noch nicht erzeugen läßt. Eine theoretische Abschätzung dieser durch den sphärischen Fehler gegebenen Grenze durch F. LENZ² ergab 0,03 eV bei 40 kV Strahlspannung. Bei der Messung diskreter Energieverluste ist die Auflösung durch die chromatische Verteilung des Primärstrahls begrenzt. Diese Grenze liegt um einen Zehnerfaktor höher als die von F. LENZ berechnete. Die durch Strahlführung und Linsenfehler gegebene Grenze der Auflösung spielt nach der Verbesserung des Analysators erst in zweiter Linie eine Rolle.

* Teil 2, Dissertation Techn. Hochschule Stuttgart 1957.

¹ DIETRICH, W.: Z. Physik **151**, 519 (1958).

² LENZ, F.: Optik **10**, 439 (1953).

Man nahm zunächst für Elektronen aus der Glühkathode Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung an. Später wurden jedoch von H. BOERSCH³ mit der verfeinerten Gegenfeldmethode anomale Verbreiterungen der Energieverteilungen von Glühelektronen mit zunehmender Strahlstromdichte gemessen. Auch W. VEITH⁴ hat Energieverbreiterungen in Elektronenstrahlen hoher Strahlstromdichte gefunden.

Mit dem auf optimale Auflösung eingestellten Analysator sollten zunächst die anomalen Energiebreiten im Elektronenstrahl nachgeprüft werden. Daraufhin lag es nahe, höher aufgelöste Spektren von 35 keV-Elektronen mit möglichst geringer Energiebreite nach Wechselwirkung mit Gasen aufzunehmen, da man bei den bisher durchgeführten Messungen⁵ nicht auf die Anfangsbreite der Energieverteilung im Primärstrahl geachtet hatte.

II. Nachweis der anomalen Energieverbreiterungen

Um über die anomalen Energiebreiten des primären Elektronenstrahls einen Überblick zu erhalten, wurden mit dem in ¹ beschriebenen Analysator Messungen der Auflösung in Abhängigkeit vom Strahlstrom mit einer Wolfram- und einer Bariumoxyd-Kathode durchgeführt. Dabei wurde die Apertur durch Einbau eines 5 μ -Feinspaltes in einer Entfernung von 600 mm oberhalb des Analysator-Eingangsspalt festgelegt. Bei den Messungen druckten wir in Nacheinanderbelichtungen (wie erstmals F. LENZ mit einer magnetischen Linse ohne Spalt⁶) unter Zulassung einer größeren Öffnung des Analysatorspalts die fokussierten Kaustikränder durch stufenweise Änderung des Kathoden-, bzw. Linsenpotentials nebeneinander (0,25; 0,4; 0,6 eV-Stufen, usw.). Auf diese Weise ist die Breite der Linien völlig unabhängig von der Einstellung des Analysatorspaltes und für alle Linien gleich, weil wir in dem Gebiet konstanter Dispersion der Linse arbeiten¹. Das seitlich der fokussierten Kaustikränder mit zur Abbildung gelangende Gebiet ist wesentlich intensitätsschwächer, so daß es nicht stört. Es konnte ohne Spalt die gleiche Auflösungsgrenze wie mit Spalt erhalten werden, z. B. 0,25 eV bei der Bariumoxyd-Kathode.

Für einen bestimmten Strahlstrom wurden immer engerliegende Kaustikränder gedruckt und so die jeweilige Grenzauflösung ermittelt. Die Fig. 1 und 2 zeigen die für die Wolframkathode (pyrometrisch gemessene Temperatur $2600^\circ\text{K} \pm 50^\circ\text{K}$) und die Bariumoxyd-Kathode (Temperatur $1460^\circ\text{K} \pm 30^\circ\text{K}$) erhaltenen Auflösungsgrenzen in Abhängigkeit vom Strahlstrom. Die verwendeten Strahlersysteme sind in den

³ BOERSCH, H.: Z. Physik **139**, 115 (1954).

⁴ VEITH, W.: Z. angew. Phys. **7**, 437 (1955).

⁵ MÖLLENSTEDT, G.: Z. Naturforsch. **7a**, 465 (1952).

⁶ LENZ, F.: Naturwiss. **38**, 524 (1951).

Diagrammen eingezeichnet. Das System der Bariumoxyd-Kathode wurde von Y. SAKAKI⁷,* angegeben. Für die Wolframkathode wurde das normale Triodensystem benutzt.

Nach Fig. 1 und Fig. 2 nimmt für beide Kathoden mit steigendem Strahlstrom die Trennungsmöglichkeit zweier Primärlinien ab. Die Energiebreite wächst also mit dem Emissionsstrom an. Dies ist mit

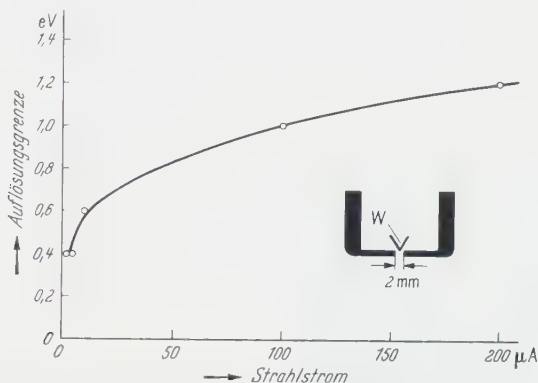


Fig. 1. Durch Kathodentemperatur und anomale Energieverbreiterung bedingte Auflösungsgrenze als Funktion des Strahlstromes (Wolframkathode)

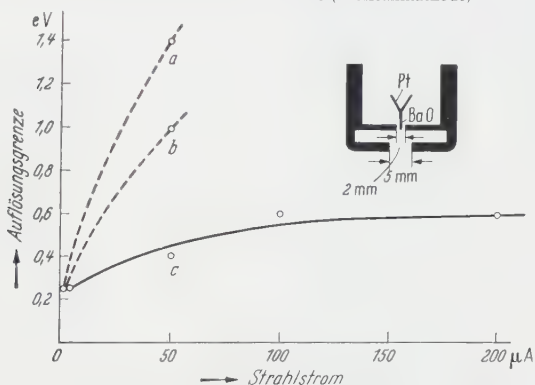


Fig. 2. Durch Kathodentemperatur und anomale Energieverbreiterung bedingte Auflösungsgrenze als Funktion des Strahlstromes (Bariumoxyd-Kathode). a Nach 5 min, b nach 15 min, c nach etwa 2 Std

Sicherheit kein Apertureffekt, wie man vermuten könnte, da die Aperturen begrenzt waren. Die optimale Trennung der Primärlinien (0,25 eV, bzw. 0,4 eV) wurde mit geringem Strahlstrom selbst bei Vorgabe von 10mal größerer Apertur erreicht. Die Energieverbreiterungen der Elektronen aus einer im Raumladungsgebiet arbeitenden Wolframkathode sind dem Strahlstrom eindeutig zugeordnet. Dagegen findet man bei

* Herrn Prof. Dr. Y. SAKAKI, Universität Nagoya, Japan, danke ich für wertvolle Ratschläge bezüglich der Bariumoxyd-Kathode.

⁷ SAKAKI, Y., u. G. MÖLLENSTEDT: Optik **13**, 193 (1956).

der Bariumoxyd-Kathode außer vom Strahlstrom noch von der Betriebsdauer abhängige Verbreiterungen.

Für präzise Messungen diskreter Energieverluste gilt also folgendes: Wir können nur bei geringem Strahlstrom ($2\ \mu\text{A}$) mit der Bariumoxyd-Kathode Spektren mit einer Auflösung von $0,25\ \text{eV}$, mit der Wolframkathode von $0,4\ \text{eV}$ erwarten.

III. Diskrete Energieverluste von Elektronen geringer Energiebreite bei Wechselwirkung mit Gasen

a) Stickstoff, Sauerstoff, Luft. Frühere Messungen⁵ diskreter Energieverluste von $35\ \text{keV}$ -Elektronen an Luft, Stickstoff und Sauerstoff



Fig. 3 a—c. Spektren von $35\ \text{keV}$ -Elektronen nach Wechselwirkung mit: a Stickstoff, b Luft, c Sauerstoff mit $9,87\ \text{eV}$ -Eichmarken

brachten noch nicht die zu erwartende Aufspaltung im Spektrum. Sie wurden deshalb hier ohne anomale Energiebreiten im Primärstrahl (Strahlstrom $2\ \mu\text{A}$) und unter Ausnutzung der geringeren Energiebreite der aus der Bariumoxyd-Kathode ($T = 1460^\circ\ \text{K}$) austretenden Elektronen durchgeführt.

Anstelle des für die vorhergehenden Untersuchungen eingebauten $5\ \mu$ -Feinspaltes wurde eine $50\ \mu$ -Blende gesetzt und an den Ort des Objektes eine Stoßkammer in das Gerät eingeführt. Sie war oben und unten durch Blenden mit feinen Kanalbohrungen abgeschlossen und konnte zum Strahl justiert werden. Durch ein Ewaldsches Nadelventil wurde zunächst Luft in die Kammer eingelassen und nach Einstellung des Kaustik-Strahlenganges auf die zu untersuchende Stelle

das Spektrum aufgenommen. In gleicher Weise wurden so die Spektren von Stickstoff und Sauerstoff erhalten. Die Fig. 3 a, b, c zeigen die Spektren von Stickstoff, Luft und Sauerstoff. In der näheren Umgebung des

jeweils eingestellten Kaustik-Strahlenganges (± 3 eV) sind die Verluste intensitätsgetreu wiedergegeben. Die Primärlinie ist jedoch stark defokussiert und kann nicht zum Intensitätsvergleich herangezogen werden. Der Gasdruck in der Kammer dürfte zwischen $5 \cdot 10^{-2}$ Torr und $5 \cdot 10^{-3}$ Torr gelegen haben. Zur Eichung wurden Kaustikränder, wie in Fig. 3 c dargestellt, in bekannten Spannungsstufen unter die Spektren gedruckt. Damit konnte der Energiewert für den eingestellten Kaustikstrahlengang interpoliert werden. Die Spannungsstufen wurden mit einem Präzisions-Normalinstrument bestimmt.

Die zum Vergleich untereinandergesetzten Spektren (Fig. 3 a, 3 b und 3 c) zeigen erwartungsgemäß den bei Lufteinlaß starken Einfluß

Tabelle 1. Diskrete Energieverluste an Stickstoff

35 keV-Elektronen (Verluste in eV)		Intensi- tät	75 bis 2000 eV-Elektronen (Verluste in eV)
	8,5 \pm 0,2	0,2	
(12,75 \pm 0,1)	12,78 \pm 0,1	10	12,78 \pm 0,1 (R), 12,9 (H)
	13,1 \pm 0,3 (M)	—	13,0 \pm 0,5 (L), 13 (Re)
(13,93 \pm 0,1)	14,01 \pm 0,1	9	13,93 \pm 0,1 (R)
(15,63)	15,86 \pm 0,1	3	15,82 \pm 0,2 (R)
	17,40 \pm 0,3	0,2	18,0 \pm 0,4

der Stickstoffkomponente bei 13 und 14 eV. Für Luft ergaben sich die Werte 8,43; 12,75; 13,95; 15,63 und 17,6 eV, die im allgemeinen um $\pm 0,1$ eV schwankten. Wo diese Werte eindeutig als Stickstofflinien identifiziert werden konnten, wurden sie in der Tabelle 1 in Klammern mit angegeben. In derselben sind die bei Stickstoff gefundenen Werte zusammengestellt. Als geschätzte Intensitäten sind Zahlen, die sich auf die stärkste Verlustlinie = 10 beziehen, angegeben. Neben den eigenen Werten bei 35 kV, ist noch der von G. MÖLLENSTEDT⁵ gefundene Wert (M) angegeben. In der nächsten Spalte finden wir die Werte anderer Versuche, die mit Elektronen von 75 bis 2000 eV durchgeführt wurden. Unsere Werte lassen sich besonders gut mit denen von E. RUDBERG⁸ (R) vergleichen. Ferner sind die Werte (L) von I. LANGMUIR und R. A. JONES⁸, sowie die von G. P. HARNWELL⁸ (H) und M. RENNIGER⁸ (He) angegeben*.

Die Werte der an Sauerstoff gemessenen diskreten Verluste sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Wiederum sind zum Vergleich die beiden von G. MÖLLENSTEDT⁵ gefundenen Werte (M), sowie aus früheren Messungen mit langsamen Elektronen bekannte Werte von R. H. DALTON⁹ (Da), J. E. ROBERTS und R. WIDDINGTON⁹ (Ro), T. R. HOGNERS

⁸ DE GROOT, W., u. F. M. PENNING: Handbuch der Physik, Bd. 23/1, S. 121. 1933.

⁹ DE GROOT, W., u. F. M. PENNING: Handbuch der Physik, Bd. 23/1, S. 127. 1933.

und E. G. LUNN⁹ (Ho), L. A. M. HENRY⁹ (He), H. KALLMANN und B. ROSEN⁹ (Ka) und H. D. SMYTH⁹ (Sm) angegeben*.

Tabelle 2. *Diskrete Energieverluste an Sauerstoff*

35 keV-Elektronen (Verluste in eV)	Intensität	Langsame Elektronen (Verluste in eV)
8,43 ± 0,1	10	8,5 (Ro), 9,0 (He), 7,9 (Da)
8,0 ± 0,3 (M)	—	
10,12 ± 0,1	1	
13,03 ± 0,1	3	13 (Ho), 13 (Ka)
13,6 ± 0,5 (M)	—	
15,63 ± 0,1	5	15,5 (Sm)
17,62 ± 0,2	4	
20,84 ± 0,2	2	21 (Lo)

b) **Edelgase.** Auf dieselbe Weise wie die soeben beschriebenen Versuche an Gas-Molekülen wurden die Messungen diskreter Energieverluste von 35 keV-Elektronen bei Wechselwirkung mit den Atomen der

Tabelle 3. *Helium*

35 keV-Elektronen (Verluste in eV)	Langsame Elektronen (Verluste in eV)	Spektroskopische Werte in eV		Übergang vom Grund- zustand zu:
		C.E.M.	L.B.	
	19,7 (ML), 19,7 (Lö) 19,77 (H), 19,75 (F)			
20,55 ± 21,2	20,5 (ML), 20,5 (Lö)	20,53	20,57	2s ¹ S ₀
19,8 ± 20,9 (M)	20,55 (H), 20,55 (F) 20,8 (Lö)			
	21,2 (ML), 21,1 (Lö), 21,2 (F)	21,13	21,18	2p ¹ P ₀
22,86 ± 01	22,9 (ML), 22,9 (F)	22,82	22,18	3s ¹ S ₀
		22,98	23,05	3d ¹ D ₂
		22,99	23,07	3p ¹ P ₁ ⁰
23,35 ± 0,2		23,57	23,65	4s ¹ S ₀
		23,64	23,72	4d ¹ D ₂
		23,64	23,72	4f ¹ F ₃
		23,64	23,73	4p ¹ P ₁ ⁰

Edelgase durchgeführt und die in den Fig. 4a—e dargestellten Energieverlust-Spektren von Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon erhalten.

Die Spektren sind hochaufgelöst und zeigen die erwartete weitere Aufspaltung. Unter den Aufnahmen ist ein eV-Maßstab aufgetragen.

* Zur Deutung der Verluste sei auf ⁸ bzw. ⁹ verwiesen.

Die 0 eV-Marke ist jeweils nicht aus der defokussierten Primärlinie, sondern wieder aus Eichstufen gewonnen. Die diskreten Energieverluste von Elektronen an den Edelgasen Helium, Neon und Argon sehen bis auf eine Verschiebung zu kleineren eV-Werten gleichartig aus; sie bestehen aus einer ersten breiteren und einer zweiten wesentlich schmäleren Linie, welche deutlich von der darauffolgenden Kante getrennt ist. Bei Krypton und Xenon spalten die Spektren weiter auf; wir haben gegenüber den ersten 3 Spektren doppelte Linienzahl. Beim Helium- und Neonspektrum sind die bei 12,75 und 13,93 eV liegenden Stickstofflinien als Einfluß des Restgases schwach zu sehen. Wiederholungen von Verlusten konnten infolge der kleinen Wirkungsquerschnitte für die Anregung und des relativ geringen Drucks in der Kammer nicht festgestellt werden.

Die ausgewerteten Spektren sind in den Tabellen 3 bis 7 zusammengestellt.

Darin sind zum Vergleich die von anderen Autoren gefundenen Werte angegeben. Für schnelle Elektronen ist der Wert von G. MÖLLENSTEDT⁵ (M) bei Helium erwähnt. Mit langsamen Elektronen sind zahlreiche Elektronenstoßversuche meist mittels Franck-Hertzscher oder Gegenfeld-Methoden durchgeführt worden. Es sind hier die Werte von H. BARTELS¹⁰ (B), G. DÉJARDIN¹⁰ (D),

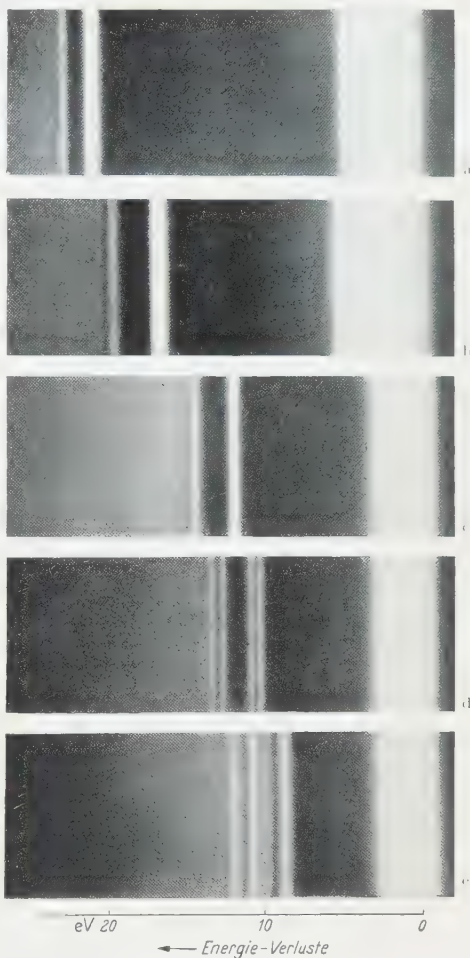


Fig. 4 a e. Hochaufgelöste Spektren von 35 keV-Elektronen nach Wechselwirkung mit: a Helium, b Neon, c Argon, d Krypton, e Xenon mit eV-Maßstab

¹⁰ DE GROOT, W., u. F. M. PENNING: Handbuch der Physik, Bd. 23/1, S. 93. 1933.

Tabelle 4. *Neon*

35 keV-Elektronen (Verluste in eV)	Langsame Elektronen (Verluste in eV)	Spektroskopische Werte in eV		Übergang vom Grundzustand zu:	
		C.E.M.	L.B.	Term- bezeichnung Paschen	Allgemeine Term- bezeichnung
16,6 ÷ 17,0	16,6 (ML), 16,6 (Lö), 16,65 (H)	16,55	16,60	3s ₅	3s ³ P ₂ ⁰
		16,60	16,64	3s ₄	3s ³ P ₁ ⁰
		16,64	16,70	3s ₃	3s ³ P ₀ ⁰
		16,77	16,82	3s ₂	3s ¹ P ₁ ⁰
	17,1 (Lö) 17,75 (Lö) 18,5 (ML), 18,55 (Lö), 18,45 (H), (18,32 ÷ 18,88) (18,4 ÷ 18,9)				(3p ₁₀ ÷ 3p ₁)
19,5 ± 0,2	19,7 (Lö)		19,63	4s ₅	4s ³ P ₂ ⁰
			19,67	4s ₄	4s ³ P ₁ ⁰
			19,75	4s ₃	4s ³ P ₀ ⁰
			19,88	4s ₂	4s ¹ P ₁ ⁰
			(20,00 ÷ 20,15)	(4p ₁₀ ÷ 4p ₁)	
20,1 ± 0,2			20,27 ÷ 20,31	5s ₅ ÷ 5s ₂	s.o.

Tabelle 5. *Argon*

35 keV-Elektronen (Verluste in eV)	Langsame Elektronen (Verluste in eV)	Spektroskopische Werte in eV		Übergang vom Grundzustand zu:	
		C.E.M.	L.B.	Term- bezeichnung Paschen	Allgemeine Term- bezeichnung
11,5 ÷ 11,8	11,5 (D) 11,5 (ML), 11,56 (Lö), 11,5 (H) 11,75 (Lö),	11,50	11,53	4s ₅	4s ³ P ₂ ⁰
		11,57	11,61	4s ₄	4s ³ P ₁ ⁰
		11,67	11,71	4s ₃	4s ³ P ₀ ⁰
		11,78	11,82	4s ₂	4s ¹ P ₁ ⁰
	12,8 (Lö), 12,89 (B) 13,0 (H), 13,2 (Lö), 13,1 (ML)	(12,85 ÷ 13,42) (12,7 ÷ 13,48)			(4p ₁₀ ÷ 4p ₁)
14,0 ± 0,15	13,9 (ML), 14,05 (Lö), 13,9 (H) 14,02 (B),		14,07	5s ₅	5s ³ P ₂ ⁰
			14,08	5s ₄	5s ³ P ₁ ⁰
			14,23	5s ₃	5s ³ P ₀ ⁰
			14,25	5s ₂	5s ¹ P ₁ ⁰
			(14,45 ÷ 14,73)	(5p ₁₀ ÷ 5p ₁)	
14,6 ± 0,2	14,7 (Lö), 14,79 (B)		14,83 ÷ 15,00	6s ₅ ÷ 6s ₂	s.o.

H. B. DORGELO¹⁰ (Do), J. FRANCK¹⁰ (F), G. HERTZ¹⁰ (H), H. LÖHNER¹¹ (Lö) und H. MAIER-LEIBNITZ¹² (ML) aufgeführt.

¹¹ LÖHNER, H.: Ann. Phys. **22**, 81 (1935).

¹² MAIER-LEIBNITZ, H.: Z. Physik **22**, 81 (1935).

Die Verluste geben die Energiestufen der vom Grundzustand aus angeregten Niveaus der Edelgase direkt wieder. Die aus den optischen Spektren bekannten Termwerte nach C. E. MOORE¹³ (C.E.M.), und dem Tabellenwerk LANDOLT-BÖRNSTEIN¹⁴ (LB) sind dazu angegeben.

Tabelle 6. *Krypton*

35 keV-Elektronen (Verluste in eV)	Langsame Elektronen (Verluste in eV)	Spektroskopische Werte in eV		Übergang vom Grundzustand zu:	
		C.E.M. II	L.B.	Termbezeichnung Paschen	Allgemeine Termbezeichnung
10,1 ± 0,1	9,8 (D), 9,9 (H)	9,91	9,91	5s ₅	5s ³ P ₂ ⁰
		10,01	10,02	5s ₄	5s ³ P ₁ ⁰
10,65 ± 0,1	10,5 (H)	10,45	10,55	5s ₃	5s ³ P ₀ ⁰
		10,63	10,63	5s ₂	5s ¹ P ₁ ⁰
	11,5 (H)	(11,3 ÷ 11,65) (12,1 ÷ 12,25)		(5p ₁₀ ÷ 5p ₅) (5p ₄ ÷ 5p ₁)	
12,35 ± 0,1	12,1 (H)	12,35	12,35 ?	6s ₅	6s ³ P ₂ ⁰
		12,37	12,38	6s ₄	6s ³ P ₁ ⁰
		(12,35 ÷ 13,03) (12,75 ÷ 12,85)		(4d' ₁ ÷ 4d ₆) (6p ₁₀ ÷ 6p ₅)	
13,03 ± 0,1		13,03		6s ₃	6s ³ P ₀ ⁰
		13,30	13,01	6s ₂	6s ¹ P ₁ ⁰
		13,1	13,09	7s ₅	7s ³ P ₂ ⁰
		13,1	13,10	7s ₄	7s ³ P ₁ ⁰
	13,3 (H)	(13,28 ÷ 13,30) (13,43 ÷ 13,48)		(7p ₁₀ ÷ 7p ₅) (6p ₄ ÷ 6p ₁) (7p ₄ ÷ 7p ₁) usw.	
13,65 ± 0,2		13,42	13,43	8s ₅	s.o.
		13,42	13,43	8s ₄	
		13,75 14,09		7s ₃	
				7s ₂	
				8s ₂	

Die Umrechnung aus den mit hoher Präzision gemessenen optischen Daten erfolgte nach der Formel:

$$\lambda \cdot (\text{\AA}) \cdot E (\text{eV}) = 12400. \quad (1)$$

Die Werte von Helium sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Dabei erstreckt sich die erste breite Linie von 20,55 bis 21,2 eV. Für die Übergänge aus dem Grundzustand $1s^2 \ ^1S_0$ sind die zu Triplett-Niveaus

¹³ MOORE, C. E.: Term Designations for Excitation Potentials. Princeton, N. J. 1934.

¹⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte mit Funktionen, Bd. 1/1, S. 70, 181, 185, 188, 190. 1951.

führenden Interkombinationssprünge weggelassen, da bei der relativ zu den Anregungsstufen großen kinetischen Energie der stoßenden Elektronen nur eine geringe Wahrscheinlichkeit des Elektronenaustauschs besteht. So zeigt die Tabelle 3, daß der bei Stoß mit langsamen Elektronen stattfindende Übergang $1s\ ^1S_0 - 2s\ ^3S_1 = 19,77\text{ eV}$ fehlt. Das

Tabelle 7. *Xenon*

35 keV-Elektronen (Verluste in eV)	Langsame Elektronen (Verluste in eV)	Spektroskopische Werte in eV L.B.	Übergang vom Grundzustand zu:	
			Termbezeichnung Paschen	Allgemeine Termbezeichnung
$8,25 \pm 0,15$	8,3 (H) 8,4 (D)	8,31	$6s_5$	$6s\ ^3P_0^0$
		8,42	$6s_4$	$6s\ ^3P_1^0$
$9,25 \pm 0,15$	9,5 (D)	9,43	$6s_3$	$6s\ ^3P_0^0$
		9,54	$6s_2$	$6s\ ^1P_1^0$
$10,25 \pm 0,15$	9,9 (H)	(9,58 ÷ 9,92) (9,78 ÷ 10,40)	(6 p_{10} ÷ 6 p_5) (5 d_i)	
		10,38*	7 s_5 7 s_4	7 $s\ ^3P_2^0$ 7 $s\ ^3P_1^0$
		(10,89 ÷ 11,02) (11,3 ÷ 11,38)	(7 p_{10} ÷ 7 p_5) (5 d_i)	
$11,30 \pm 0,15$	11,5 (H)	11,26	8 s_5	8 $s\ ^3P_2^0$
		11,27	8 s_4	8 $s\ ^3P_1^0$
		11,57	9 s_5	9 $s\ ^3P_2^0$
		11,58	9 s_4	9 $s\ ^3P_1^0$
		(11,41 ÷ 11,46) (11,42 ÷ 11,49) (11,58)	(8 p_{10} ÷ 8 p_5) (7 d_i) (5 f_i)	
$12,15 \pm 0,5$	12,0 (Do)			

Verschwinden dieses Übergangs mit Zunahme der Elektronengeschwindigkeit wurde von H. MAIER-LEIBNITZ festgestellt und geht auch aus dem von W. HANLE¹⁵ gemessenen, verschiedenartigen Verlauf der optischen Anregungsfunktionen für Singulett- und Triplett-Niveaus hervor. Bei den höheren Anregungen kann nicht entschieden werden, welcher der angegebenen Terme angeregt wird.

In den Tabellen 4 und 5 sind die Werte für Neon und Argon zusammengestellt. Für die Zuordnung der Terme können nicht mehr ohne weiteres die für Helium gemachten Ausführungen gelten, da sich bei den schweren Edelgasen einschließlich Neon die Kopplung bereits

¹⁵ HANLE, W.: Z. Physik **56**, 94 (1929).

von der einfachen Russel-Saundersschen L.S.-Kopplung entfernt und sich der j - j -Kopplung nähert. Bei den spektroskopischen Werten sind alle Terme von Neon und Argon angegeben. Dabei wurden, wie bei den schweren Edelgasen allgemein üblich, die Terme nach PASCHEN zu Multipletts zusammengefaßt, die bei einer Hauptquantenzahl zur gleichen Bahndrehimpuls-Quantenzahl des angeregten Elektrons gehören (4fache s -Terme $s_{2,3,4,5}$ und 10fache p -Terme p_1 bis p_{10}). Die sonst übliche Bezeichnungsweise ist teilweise ebenfalls angegeben. Wenn auch jeweils nicht die Zuordnung zu einem einzigen Term möglich ist, so zeigt sich doch bei Betrachtung der Tabellen 4 und 5 deutlich, daß bei Stoß mit schnellen Elektronen für die Zuordnung der Anregungsstufen die Paschenschen s -Terme in Frage kommen, d.h. daß das p -Elektron bei der Anregung immer zu einem s -Elektron ($l=0$, also $\Delta l=-1$) wird. Ob hierbei Singulett- und Triplett-Terme angeregt werden, kann nicht bestimmt werden. Da zwischen den einzelnen Multipletts bei Argon wie bei Neon Lücken bestehen, ist das für beide Atome gefundene Ergebnis mit Sicherheit festzustellen. Bei dem Stoß mit langsamen Elektronen kann das p -Elektron auch ohne Änderung seiner Bahndrehimpuls-Quantenzahl angeregt werden.

In den Tabellen 6 und 7 für Krypton und Xenon sind in gleicher Weise wie früher die Ergebnisse zusammengestellt. Bei beiden Atomen läßt die Zuordnung der beiden ersten Linien nur zwei Möglichkeiten offen, die Elektronen im angeregten Zustand sind hierbei wieder s -Elektronen, als spektroskopische Terme treten auch Triplett-Terme auf. Die weiteren gefundenen Werte bei beiden Atomen sind ebenfalls auf die Paschenschen s -Terme bezogen, mit denen sie auch gut übereinstimmen. Es kann jedoch hier infolge der Vielzahl der vorhandenen Terme nicht mehr so eindeutig wie bei Neon und Argon festgestellt werden, daß keine Anregungen mit $\Delta l=0$ erfolgen. Bei Krypton wurde eine neuere Tabelle von C. E. MOORE¹⁶ (C.E.M. II) benutzt, bei Xenon stammt der Wert für $7s_4$ von anderer Quelle¹⁷.

Die bei den Edelgasen gefundenen Spektren fügen sich also dann gut in die Termschemata ein, wenn bei Helium keine Interkombinationen zugelassen werden und bei den schwereren Edelgasen keine Übergänge mit $\Delta l=0$ erfolgen.

Anregung und Förderung dieser Arbeit verdanke ich Herrn Prof. Dr. G. MÖLLENSTEDT. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte sie in dankenswerter Weise.

¹⁶ MOORE, C. E.: I. c. 1951.

¹⁷ WOLF, K. L., u. H. STAUDE: Physikalisch-chemisches Taschenbuch, S. 467. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1943.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Freien Universität Berlin

Zum Ergodensatz und zum Begriff der makroskopischen Observablen. II

Von

GÜNTHER LUDWIG

(Eingegangen am 27. Mai 1958)

Diese Arbeit ist eine Fortsetzung einer früheren Arbeit (Teil I)¹. Es wird eine Definition der Makroobservablen gegeben. Nicht alle Systeme lassen diese Definition zu. Die Entropie läßt sich als Makroobservable, d.h. als Operator (nicht als c -Zahl!) einführen. Das ergodische Verhalten der Makroobservablen wird diskutiert. Nachdem P. BOCCIERI und A. LOINGER² endgültig nachgewiesen haben, daß der Beweis von J. v. NEUMANN nichts über „ergodisches Verhalten“ aussagt, ist der in Teil I und dem vorliegenden Teil II eingeschlagene Weg ein Versuch, die statistische Mechanik auch des Nichtgleichgewichts neu zu begründen. Es gelingt, Bedingungen anzugeben [Formel (49)], unter denen ein System ergodisch ist.

1. Definition der makroskopischen Observablen

In einer früheren Arbeit¹ wurden ergodische Observable und die Konstanten (Integrale) der Bewegung untersucht. Es wurde auch das Problem der „natürlichen“ makroskopischen Observablen berührt, aber noch keine Definition für diesen Begriff gegeben. Dies soll in dem vorliegenden Teil geschehen.

Hierzu müssen wir nach Gesichtspunkten suchen, die die makroskopischen Observablen von allen übrigen unterscheiden. Wenn wir jetzt einige Gesichtspunkte aufzählen werden, so können wir nicht *beweisen*, daß dies die „richtigen“ Gesichtspunkte zur Auswahl der makroskopischen Observablen sind, denn der Begriff „makroskopische Observable“ hat vorerst noch keinen fest umrissenen, sondern nur heuristischen Sinn. Wir müssen ihm vielmehr erst durch eine *Definition* einen Sinn geben. Von einer Definition aber ist nur zu verlangen, daß sie brauchbar ist. Die im folgenden zu erwähnenden Gesichtspunkte für die Auswahl makroskopischer Observablen sollen daher nur zeigen, wie wir zu der später gegebenen Definition kommen.

Die Quantenmechanik beschreibt keine Einzelsysteme, sondern nur die Statistik, d.h. die Häufigkeitsverteilungen innerhalb von Gesamtheiten physikalischer Systeme. Jedes Einzelsystem, das wir betrachten,

¹ LUDWIG, G.: Z. Physik **150**, 346 (1958). Im Text wird ein Verweis auf diese Arbeit mit [I] bezeichnet. So ist z.B. (I,20) die Formel (20) dieser Arbeit.

² Preprint über „The Ergodic Problem in Quantum Mechanics“.

möge (wie schon in [I] vorausgesetzt) aus N gleichen Teilchen bestehen. Wir wollen annehmen, daß N sehr groß gegen 1 ist; denn nur für solche Systeme soll unsere Definition brauchbar sein. Um den Aussagen der Quantenmechanik einen Sinn zu geben, brauchen wir aber Gesamtheiten solcher Einzelsysteme. Damit diese Gesamtheiten eine Statistik beschreiben, müssen sie sehr viele Einzelsysteme enthalten. Es seien Z Einzelsysteme in der Gesamtheit vorhanden. Es muß also $Z \gg 1$ sein. Dies genügt aber nicht. Um ein *einzelnes* der N Teilchen eines der Systeme zu erfassen, würde man schon eine Gesamtheit A solcher Teilchen gebrauchen, wo $A \gg 1$ ist. Es sei W_I der statistische Operator für ein System S_I und W_{II} für ein anderes S_{II} . Die Gesamtheit, der W_I entspricht, enthalte A_I -Systeme S_I , die Gesamtheit W_{II} enthalte A_{II} Systeme S_{II} . Um die Gesamtheit $W_I \times W_{II}$ der Systeme $S = S_I + S_{II}$ (wobei $S_I + S_{II}$ das aus S_I und S_{II} zusammengesetzte System ist) herzustellen, müssen wir uns die Gesamtheit W_{II} A_I -mal und W_I A_{II} -mal hergestellt denken und dann *alle* möglichen Paare (S_I, S_{II}) bilden, wo S_I aus einem W_I und S_{II} aus einem W_{II} stammt. Das gibt $A_I \cdot A_{II}$ mögliche Paare. Um $W_I \times W_{II}$ zu beschreiben, braucht man also $A_I A_{II}$ Systeme $S = S_I + S_{II}$. Daraus folgt, daß die obige Zahl Z von der Größenordnung $Z \sim A^N$ sein muß, wobei schon $A \gg 1$ ist. Ist N z.B. von der Größenordnung 10^{20} , so ist Z eine Zahl, die es realiter als Zahl von Systemen im Kosmos nicht gibt. Es stellt sich da die Frage, ob Gedankenexperimente der Quantenmechanik an solchen Gesamtheiten von $Z = A^{(10^{20})}$ Systemen überhaupt noch einen realen Sachverhalt darstellen, d.h. ob es überhaupt physikalisch richtig ist, alle nach der Quantenmechanik mögliche Messungen als wirklich mögliche Messungen zu betrachten, die einen physikalischen Sachverhalt beschreiben. Da wir aber gerade darauf aus sind, bestimmte Observable auszuzeichnen, nehmen wir in Gedanken die Quantenmechanik als gültig an, in der Hoffnung, daß bei wachsendem N vielleicht gerade die so ausgewählten makroskopischen Observablen ihren Sinn behalten, auch wenn einige exakte Aussagen der Quantentheorie sinnlos werden sollten; denn der Übergang von der für kleine N richtigen Quantentheorie zu einer für große N gültigen Theorie kann nicht sprunghaft erfolgen, sondern vielmehr asymptotisch mit wachsendem N .

Um zu einer Definition der makroskopischen Observablen zu kommen, suchen wir solche Gesamtheiten, deren Einzelsysteme als „makroskopisch gleich“ angesehen werden können. Wir wollen solche Gesamtheiten makroskopisch einheitlich nennen. W sei der statistische Operator einer solchen Gesamtheit. $E(J)$ sei der Projektionsoperator der Spektraldarstellung des Hamilton-Operators H , wobei J ein Intervall des Spektrums von H ist. (Es wird hier nichts über H vorausgesetzt, weder daß das Spektrum diskret noch nicht entartet sei.) Wir verlangen nun für

ein makroskopisch einheitliches W , daß für ein Intervall J gilt:

$$E(J) W E(J) = W. \quad (1)$$

(1) ist nur dann eine Forderung an W , wenn wir etwas über die Größe von J aussagen, denn wenn J das ganze Spektrum umfaßt, so wird $E(J) = 1$ und damit (1) eine für alle W geltende Identität. Die genaue Wahl von J folgt erst auf Grund des weiter unten angegebenen zweiten Gesichtspunktes. Wir wollen hier erst einmal annehmen, die etwaige Größe $\Delta\varepsilon$ des Intervalls J sei gegeben. Diesem $\Delta\varepsilon$ entspricht eine Zeitdifferenz $\Delta t = \hbar/\Delta\varepsilon$. Die Bedingung (1) besagt dann soviel, daß es keine Matrixelemente der makroskopischen Observablen gibt, die sich mit einer größeren Frequenz als $\Delta\varepsilon/\hbar$ ändern; d.h. zeitliche Änderungen, die sich innerhalb von Zeitintervallen $\Delta t = \hbar/\Delta\varepsilon$ abspielen, sind makroskopisch unbeobachtbar. Einer Zeit Δt von 10^{-15} sec entspricht eine Energiedifferenz $\Delta\varepsilon$ von etwa 1 eV, die für ein System von $N = 10^{20}$ Teilchen sehr klein gegenüber der Gesamtenergie ist. Zustände $W = P_\phi$ des Systems, für deren Zustandsvektoren entgegen der Voraussetzung (1) $E(J)$ ungleich Null ist für zwei verschiedene (punktfremde) Intervalle J , die einen mit der Gesamtenergie des Systems aus N Teilchen vergleichbaren Abstand haben, würden sich innerhalb von weniger als 10^{-22} sec (der Elementarzeit, die das Licht braucht, um $3 \cdot 10^{-12}$ cm zu durch-eilen) wesentlich ändern. Auch hier wird es problematisch, ob solche Zustände überhaupt noch einen realen physikalischen Sinn haben. Es ist also zumindest plausibel, sie als „makroskopische“ Gesamtheiten durch eine Forderung der Form (1) auszuschließen, die noch durch einen genaueren Gesichtspunkt zur Wahl der Größe der Intervalle J ergänzt werden muß, wofür weiter unten Kriterien angegeben werden.

In [1], S. 364 wurde der Begriff der n -stetigen Observablen eingeführt. Ihr Erwartungswert für Gesamtheiten W hängt nur von der Verkürzung W_n von W auf den Raum \mathfrak{R}^n ab. Es liegt daher nahe, bei der Suche nach den makroskopisch einheitlichen W die Verkürzungen W_n zu untersuchen. Wir führen folgende Begriffe ein:

Eine Gesamtheit heiße *reduzibel*, wenn für die zugehörige Erwartungswertfunktion $M(A) = \text{Spur}(WA)$ eine Zerlegung

$$M(A) = \lambda M_1(A) + (1 - \lambda) M_2(A); \quad 0 < \lambda < 1$$

mit $M_1 \neq M_2$ möglich ist, die für *alle* Observablen A gilt. Hieraus folgt bekanntlich für die statistischen Operatoren

$$W = \lambda W_1 + (1 - \lambda) W_2.$$

W heiße *umgekehrt irreduzibel*, wenn aus der Zerlegung von M notwendig $M_1 = M$ (und damit auch $M_2 = M$) folgt. Irreduzibel ist W

dann, und nur dann, wenn $W = P_\varphi$, d.h. ein Zustand ist. Eine reduzierbare Gesamtheit läßt sich also herstellen als Mischung zweier anderer Gesamtheiten im Verhältnis λ zu $1 - \lambda$.

\mathfrak{r}_J sei der zu $E(J)$ gehörige Teilraum, wobei zunächst J ein beliebiges, fest gewähltes Intervall des Spektrums von H ist. Wir betrachten nur solche W , die (1) erfüllen. Diese lassen sich in der Form

$$W = \sum_{\nu} w_{\nu} P_{\varphi_{\nu}} \quad \text{mit} \quad \sum_{\nu} w_{\nu} = 1 \quad (2)$$

schreiben mit φ_{ν} aus \mathfrak{r}_J . Ist W nicht gleich einem Zustand P_{φ} , so hat es die Form (2) mit mindestens zwei von Null verschiedenen w_{ν} und ist also reduzibel.

Wenn W irreduzibel ist, so braucht das noch lange nicht für die Verkürzung W_n im Raum \mathfrak{N}^n zu gelten. Wir wollen jetzt den Begriff einführen, daß W n -irreduzibel (bzw. n -reduzibel) ist:

Eine Gesamtheit heiße im Intervall J n -irreduzibel (kurz nJ -irred), wenn erstens für das zugehörige W (1) erfüllt ist und wenn zweitens aus der *nur* für alle n -stetigen Observablen A gültigen Zerlegung [wobei für M_1 und M_2 ebenfalls (1) gilt]

$$M(A) = \lambda M_1(A) + (1 - \lambda) M_2(A), \quad 0 < \lambda < 1 \quad (3a)$$

folgt, daß für alle n -stetigen Observablen A $M_1(A) = M(A)$ ist.

Da nicht verlangt wird, daß (3a) für *alle* Observablen A richtig ist, kann also eine irreduzible Gesamtheit sehr wohl nJ -reduzibel werden. Da aber auch umgekehrt als Kriterium der nJ -Irreduzibilität nur $M_1(A) = M(A)$ für alle n -stetigen Observablen gefordert wird und damit durchaus $M_1(A)$ nicht gleich $M(A)$ für *alle* Observablen zu sein braucht, kann auch eine reduzible Gesamtheit nJ -irreduzibel sein.

Sind W, W_1, W_2 die statistischen Operatoren von M, M_1, M_2 , so gilt für alle n -stetigen A nach (3a):

$$\text{Spur}(WA) = \lambda \text{Spur}(W_1A) + (1 - \lambda) \text{Spur}(W_2A).$$

Für A können wir speziell die Operatoren

$$A = \binom{n}{N}^{-1} \sum_{i_1 \dots i_n} A_{i_1 \dots i_n}$$

wählen, wobei $A_{i_1 \dots i_n}$ ein Operator ist, der nur auf die Koordinaten der Teilchen $i_1 \dots i_n$ wirkt und die Summe sich über alle $\binom{n}{N}$ verschiedenen Gruppen von n Teilchen aus der Menge aller N Teilchen erstreckt. Dann folgt

$$\text{Spur}(W_n A_{1 \dots n}) = \lambda \text{Spur}((W_1)_n A_{1 \dots n}) + (1 - \lambda) \text{Spur}((W_2)_n A_{1 \dots n}).$$

Da dies für beliebige A_1, \dots, A_n , d.h. beliebige Operatoren im n -Teilchenraum gilt, können wir also (3a) umschreiben zu:

W ist genau dann nJ -irreduzibel, wenn aus jeder Zerlegung

$$W_n = \lambda (W_1)_n + (1 - \lambda) (W_2)_n \quad (3)$$

mit

$$0 < \lambda < 1, \quad E(J) W E(J) = W, \quad E(J) W_k E(J) = W_k \quad \text{für } k = 1, 2$$

die Beziehung $(W_1)_n = (W_2)_n = W_n$ folgt.

Da die Verkürzung eine lineare Operation ist, folgt aus (2):

$$W_n = \sum_v w_v (P_{\varphi_v})_n. \quad (4)$$

W_n ist also nicht nJ -irreduzibel, sobald nicht alle in (4) vorkommenden $(P_{\varphi_v})_n$ gleich sind. Ist also W nJ -irreduzibel, so gibt es auch mindestens ein φ mit $(P_{\varphi})_n = W_n$, so daß also auch P_{φ} nJ -irreduzibel ist. Und umgekehrt: Sind φ_v eine Reihe von Vektoren, für die alle $(P_{\varphi_v})_n$ gleich und P_{φ_v} nJ -irreduzibel sind, so ist auch jedes W der Form (2) nJ -irreduzibel. Um also die nJ -irreduziblen W zu finden, genügt es also, die nJ -irreduziblen Zustände P_{φ} zu suchen.

Aus der Definition folgt, daß NJ -irreduzibel (wobei N die Gesamtzahl der Teilchen ist) gleichbedeutend mit irreduzibel überhaupt ist. NJ -irreduzibel sind also alle und nur alle P_{φ} . Alle P_{φ} brauchen aber in keiner Weise auch nJ -irreduzibel zu sein für $n < N$.

Wir wollen annehmen, daß sich die zu nJ -reduziblen W gehörigen W_n darstellen lassen als Gemisch von nJ -irreduziblen Gesamtheiten, d.h.:

$$W_n = \sum_v \lambda_v (W_v)_n, \quad (\lambda_v > 0), \quad (5)$$

wobei die W nJ -irreduzibel sind*. Da es zu den nJ -irreduziblen W auch nJ -irreduzible P_{φ_v} mit $(P_{\varphi_v})_n = (W_v)_n$ gibt, kann man statt (5) auch schreiben

$$W_n = \sum_v \lambda_v (P_{\varphi_v})_n. \quad (6)$$

Ist W_n speziell ein nJ -reduzierbarer Zustand P_{φ} , so gilt also

$$(P_{\varphi})_n = \sum_v \lambda_v (P_{\varphi_v})_n. \quad (7)$$

* Ein mathematischer Beweis von (5) ist unter der Voraussetzung möglich, daß alle $(P_{\varphi})_n$ vertauschbar sind. Dies würde schon eine Einschränkung des Intervalls J bedeuten, denn bei wachsendem J vermehrt sich die Menge der φ . Und läßt man alle φ aus $\{\mathfrak{R}^N\}$ zu, so sind die $(P_{\varphi})_n$ sicher nicht alle vertauschbar. J darf also nicht zu groß gewählt werden!

Die Gln. (5) bis (7) besagen, daß Gesamtheiten, die durch n J -reduzible W dargestellt werden, sich weiter zerlegen lassen in Teilgesamtheiten, wenn man nicht die Statistik *aller möglichen* Observablen, sondern nur die der n -stetigen betrachtet, und zwar in Teilgesamtheiten, die n J -irreduzibel sind, d.h. die sich auch dann nicht weiter zerlegen lassen, wenn nur die n -stetigen Observablen berücksichtigt werden.

Betrachten wir nun alle n J -irreduziblen Zustände ψ und die zugehörigen $(P_\psi)_n$. Wir teilen die ψ in Gruppen so ein, daß alle die ψ mit (fast) gleichen $(P_\psi)_n$ zu einer Gruppe gehören. Es kann nun sein, daß bei geeignetem n die ψ aus zwei verschiedenen Gruppen orthogonal zueinander sind und alle ψ den ganzen zum Intervall J gehörigen Teilraum r_J aufspannen. Die ψ innerhalb ein und derselben Gruppe brauchen nicht orthogonal zu sein. Wir wollen im Gegenteil voraussetzen, daß die ψ einer Gruppe einen Teilraum bilden. Wählen wir in jedem dieser Teilräume ein Orthogonalsystem, so bilden alle die so ausgewählten ψ_v ein vollständiges orthonormiertes System in dem ganzen zu J gehörigen Teilraum r_J . Die P_{ψ_v} sind dann also n J -irreduzibel, und für jede andere Gesamtheit W gilt dann (6) bzw. (7). Ist Φ irgendein Zustand, so ist

$$\Phi = \sum_v |\psi_v\rangle \langle \psi_v| \Phi\rangle$$

und damit

$$\left. \begin{aligned} (P_\Phi)_n &= \sum_v \langle \psi_v | \Phi \rangle \langle \Phi | \psi_\mu \rangle (|\psi_v\rangle \langle \psi_\mu|)_n \\ &= \sum_v |\langle \psi_v | \Phi \rangle|^2 (P_{\psi_v})_n + \sum_{v \neq \mu} \langle \psi_v | \Phi \rangle \langle \Phi | \psi_\mu \rangle (|\psi_v\rangle \langle \psi_\mu|)_n \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Verlangen wir, daß (wenigstens angenähert) die Wahrscheinlichkeiten $|\langle \psi_v | \Phi \rangle|^2$, mit denen im Zustand Φ die Observable P_{ψ_v} gefunden wird, gleich den Gewichten λ_v ist, mit denen die $(P_{\psi_v})_n$ in (7) vorkommen, so muß die zweite Summe in der zweiten Zeile von (8) sehr klein sein, was für beliebiges Φ nur dann erfüllt ist, wenn $(|\psi_v\rangle \langle \psi_\mu|)_n$ für $v \neq \mu$ ein sehr kleiner Operator ist. Um hierfür ein Maß anzugeben, bilden wir mit $A = (|\psi_v\rangle \langle \psi_\mu|)_n$ den positiven Operator $B = (A^*A + A A^*)^{\frac{1}{2}}$ und setzen

$$\text{Spur } B \ll 1 \quad (9)$$

voraus. Mit (9) ergibt dann (8):

$$(P_\Phi)_n \approx \sum_v |\langle \psi_v | \Phi \rangle|^2 (P_{\psi_v})_n,$$

oder mit der Abstandsdefinition aus [I]:

$$\left\| \sqrt{(P_\Phi)_n} - \sqrt{\sum_v |\langle \psi_v | \Phi \rangle|^2 (P_{\psi_v})_n} \right\| \ll 1. \quad (10)$$

Wegen (I,118) folgt dann aber auch für $n' < n$

$$\left\| \sqrt{(P_\Phi)_{n'}} - \sqrt{\sum_\nu |\langle \psi_\nu | \Phi \rangle|^2 (P_{\psi_\nu})_{n'}} \right\| \ll 1, \quad (11)$$

so daß die ψ_ν in bezug auf n' dieselben Eigenschaften wie in bezug auf n haben. Wir denken uns deshalb n so groß als möglich gewählt, aber so daß immer noch die Wahl eines orthonormierten Systems ψ_ν so möglich ist, daß die P_{ψ_ν} irreduzibel sind und (10) gilt, d.h.:

$$(|\psi_\nu\rangle \langle \psi_\mu|)_n \approx 0 \quad \text{für} \quad \nu \neq \mu \quad \text{ist.} \quad (12)$$

Dieses Orthonormalsystem der ψ_ν ist eindeutig bestimmt bis auf die Auswahl derjenigen ψ_ν mit (fast) gleichen $(P_{\psi_\nu})_n$; d.h. die Teilräume, die jeweils von denjenigen ψ_ν mit (fast) gleichen $(P_{\psi_\nu})_n$ aufgespannt werden, sind *eindeutig* festgelegt.

Nach diesen Vorbereitungen können wir nun zur Definition der „makroskopischen“ Observablen schreiten: Makroskopisch einheitliche Gesamtheiten werden nur die sein, die nJ -irreduzibel sind. Die Systeme einer solchen makroskopisch einheitlichen Gesamtheit sind makroskopisch nicht zu unterscheiden, d.h. müssen dieselben makroskopischen Eigenschaften haben. Ebenso aber müssen wir zwei nJ -irreduzible Gesamtheiten P_{ψ_ν} und P_{ψ_μ} mit gleichen $(P_{\psi_\nu})_n$ und $(P_{\psi_\mu})_n$ als makroskopisch gleich ansehen. Wir machen nun von den ψ_ν dieselbe Voraussetzung, wie wir sie von den Φ_e in (I,130) machten:

Das Orthonormalsystem der ψ_ν (wobei wir jetzt die ψ_ν zusammen für alle Intervalle J einer Intervalleinteilung der ϵ -Werte betrachten) sei so beschaffen, daß die Topologie mit dem Abstand

$$|\psi_\nu, \psi_\mu|_n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\| \sqrt{(P_{\psi_\nu})_n} - \sqrt{(P_{\psi_\mu})_n} \right\| \quad (13)$$

praktisch kontinuierlich in dem Sinne ist, daß man jedem ψ_ν einen Punkt Q_ν einer g -dimensionalen euklidischen Mannigfaltigkeit \mathfrak{Q} so zuordnen kann, daß zwei Zustände ψ_ν und ψ_μ dann und nur dann nach dem Abstand $|\psi_\nu, \psi_\mu|_n$ benachbart sind, wenn es die Q_ν und Q_μ in \mathfrak{Q} sind.

Es sei $F(q_1 \dots q_g) = F(Q)$ eine stetige Funktion in \mathfrak{Q} , die auch in bezug auf den nur diskrete Werte annehmenden Abstand $|\psi_\nu, \psi_\mu|_n$ als stetig angesehen werden kann. Als *makroskopische Observable* definieren wir jetzt alle

$$F = \sum_\nu F(Q_\nu) P_{\psi_\nu}. \quad (14)$$

Die Eigenwerte von F sind die $F(Q_\nu)$, die Eigenzustände die ψ_ν . Alle F sind miteinander vertauschbar. $q_1 \dots q_g$ sind g makroskopische

Parameter, die die makroskopischen Eigenschaften des Systems festlegen. Nur solche Systeme, für die die obige Konstruktion des Systems der ψ_v möglich ist, können makroskopisch beschrieben werden*. Die Definition der makroskopischen Observablen hängt nicht vom ergodischen Verhalten ab. Sie kann auch da möglich sein, wo H ein kontinuierliches Spektrum hat.

Wie verhält es sich mit der Wahl des Intervalls J auf der Energieskala? Wird das Intervall J zu klein gewählt, so können wir nicht erwarten, daß die Konstruktion des Systems der ψ_v möglich ist. Wird nämlich der zu J gehörige Teilraum z. B. von nur zwei Eigenvektoren Φ_e und $\Phi_{e'}$ aufgespannt, so müssen wir unter den P_Φ mit $\Phi = a\Phi_e + b\Phi_{e'}$ mit mehr als nur zwei nJ -irreduziblen Zustände rechnen. Wird das Intervall J zu groß gewählt, so wird ebenfalls die Konstruktion der ψ_v unmöglich werden, denn falls J das ganze Spektrum umfaßt, d. h. falls $E(J) = 1$ ist, läßt sich leicht nachweisen, daß die Konstruktion des Systems der ψ_v unmöglich ist, weil *alle* solche $P_\psi \neq 1$ J -irreduzibel sind, wo ψ eine Slater-Determinante ist. Wir können auch nicht erwarten, daß für zwei ψ_1 und ψ_2 aus verschiedenen (punktfremden) Intervallen J (12) erfüllt ist.

Diese Überlegungen haben zur Folge, daß durch die obige Forderung nach möglichst großem n die ungefähre Größe der Intervalle J indirekt festgelegt sein wird, weil bei zu großer oder zu kleiner Wahl von J das zulässige n kleiner würde. Die Intervalle J werden wohl meist wesentlich kleiner sein als die in [I], S. 372 erwähnten „Energieschalen“.

Es sei A eine n -stetige Observable, die mit H fast vertauschbar ist, d. h. die Nichtdiagonalelemente nicht für zwei verschiedene Intervalle J , sondern nur innerhalb *eines* J besitzt. Es gilt dann für ein Φ wegen (10):

$$\begin{aligned} (\Phi, A\Phi) &= \text{Spur}(A P_\Phi) \approx \text{Spur}\left(A \sum_v |\langle \Phi | \psi_v \rangle|^2 P_{\psi_v}\right) \\ &= \text{Spur}\left(\sum_v P_{\psi_v} A P_{\psi_v} P_\Phi\right) = (\Phi, \sum_v P_{\psi_v} A P_{\psi_v} \Phi). \end{aligned}$$

Die beiden Operatoren A und $\sum_v P_{\psi_v} A P_{\psi_v}$ sind also nur wenig voneinander unterschieden:

$$A \approx \sum_v P_{\psi_v} A P_{\psi_v} = \sum_v \langle \psi_v | A | \psi_v \rangle P_{\psi_v} = \sum_v F_A(Q_v) P_{\psi_v}. \quad (15)$$

* Wenn für ein physikalisches System die obige Konstruktion der makroskopischen Observablen nicht möglich ist, müssen wir erwarten, daß sich diese Systeme anders verhalten, als wir es von der klassischen makroskopischen Physik her gewöhnt sind. Vielleicht fallen hierunter alle Systeme, an denen Lebewesen beteiligt sind. Es eröffnet sich zumindest hier die Fragestellung nicht nur nach den nicht ergodischen, sondern auch nach den nicht „makroskopischen“ (obwohl großen, d. h. aus vielen Atomen bestehenden) Systemen.

Die Funktion $F_A(Q)$ ist aber stetig, da $\langle \psi_v | A | \psi_v \rangle = \text{Spur}(A P_{\psi_v})$ stetig von $(P_{\psi_v})_n$ abhängt. Jede n -stetige und mit H fast vertauschbare Observable läßt sich also durch eine makroskopische Observable gut approximieren.

In [I] haben wir die Integrale C_i der Bewegung eingeführt. Wenn diese Integrale ebenfalls n -stetig sind (sie sind außerdem mit H vertauschbar!), so kann man die C_i ebenfalls durch makroskopische Observable approximieren. Wir können dann die Parameter $q_1 \dots q_g$ im allgemeinen so wählen, daß f von ihnen, z.B. $q_1 \dots q_f$, mit den Parametern c_i aus [I] übereinstimmen. Aus (10) folgt (bei nichtentartetem Spektrum von H):

$$(P_{\Phi_\varepsilon})_n \approx \sum_v |\langle \psi_v | \varepsilon \rangle|^2 (P_{\psi_v})_n. \quad (16)$$

Der Erwartungswert eines Integrals $G(c_1 \dots c_f)$ im Zustand Φ_ε ist gleich dem Wert $G(c_1^{(\varepsilon)} \dots c_f^{(\varepsilon)})$ (S. 367 aus [I]). Denselben Erwartungswert muß man aber erhalten (wenn die C_i n -stetig sind) für die Gesamtheit

$$W = \sum_v |\langle \psi_v | \varepsilon \rangle|^2 P_{\psi_v},$$

da W_n und $(P_{\Phi_\varepsilon})_n$ praktisch gleich sind. Es ist

$$\text{Spur}(P_{\psi_v} G) = G(c_1^{(v)} \dots c_f^{(v)}) = G(q_1^{(v)} \dots q_f^{(v)}),$$

wobei $q_i^{(v)}$ die Parameterwerte von ψ_v im \mathfrak{Q} -Raum sind. Daher ist

$$\text{Spur}(WG) = \sum_v |\langle \psi_v | \varepsilon \rangle|^2 G(q_1^{(v)} \dots q_f^{(v)}) = G(c_1^{(\varepsilon)} \dots c_f^{(\varepsilon)}),$$

oder wegen $\sum_v |\langle \psi_v | \varepsilon \rangle|^2 = 1$:

$$\sum_v |\langle \psi_v | \varepsilon \rangle|^2 [G(q_1^{(v)} \dots q_f^{(v)}) - G(c_1^{(\varepsilon)} \dots c_f^{(\varepsilon)})] = 0. \quad (17)$$

Da (17) für alle stetigen Funktionen G erfüllt ist, muß

$$\langle \psi_v | \varepsilon \rangle = 0 \text{ sein für } q_1^{(v)} \dots q_f^{(v)} \text{ nicht nahe bei } c_1^{(\varepsilon)} \dots c_f^{(\varepsilon)}. \quad (18)$$

Das bedeutet, daß Φ_ε nach den ψ_v entwickelt nur solche Komponenten ψ_v enthält, deren Parameter $q_1^{(v)} \dots q_f^{(v)}$ etwa mit den Integralparametern $c_1^{(\varepsilon)} \dots c_f^{(\varepsilon)}$ von Φ_ε übereinstimmen.

2. Beispiel zur Definition der makroskopischen Observablen

Als einfachstes Beispiel wollen wir einen quantenmechanisch „starrten Körper“ behandeln, und diesen auch nur im eindimensionalen Fall. Der Körper bestehe aus N gleichen Teilchen. Diese seien so stark aneinander gebunden, daß die erste Anregungsstufe der inneren Energie des Körpers so hoch liege, daß wir sie nicht zu berücksichtigen brauchen. Wir nehmen

also an, daß die Gesamteigenfunktionen in der Ortsdarstellung die Form haben

$$\Phi_\varepsilon = e^{i \frac{K}{N} \sum_{i=1}^N x_i} u(x_2 - x_1, x_3 - x_1, \dots, x_N - x_1), \quad (19)$$

wobei u der Grundzustand der inneren Energie ist. Bis auf die Konstante der inneren Energie ist also mit m als Masse der Teilchen:

$$\varepsilon = \frac{(\hbar K)^2}{2N m}. \quad (20)$$

Statt ε können wir daher auch den Parameter K benutzen. Einem kleinen Intervall J auf der ε -Skala entspricht also ein Intervall auf der K -Skala. Wir denken uns ein Intervall um den Wert K_0 herum ausgewählt. Der zu diesem Intervall gehörige Teilraum der Φ_ε besteht aus Funktionen der Form

$$\Phi = e^{i \frac{K_0}{N} \sum_{i=1}^N x_i} \varphi\left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i\right) u(x_2 - x_1, \dots, x_N - x_1), \quad (21)$$

wobei $\varphi(x)$ Funktionen sind, deren Fourier-Darstellung

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int e^{ikx} \tilde{\varphi}(k) dk \quad (22)$$

nur solche $\tilde{\varphi}(k)$ liefert, die in einem Intervall Δk um $k=0$ herum von Null verschieden sind.

Wir wollen die Verkürzung von P_Φ für 1 Teilchen untersuchen. Die N Teilchen mögen der Bose-Statistik genügen, so daß für $u(y_2 \dots y_N)$ gilt:

$$\left. \begin{aligned} u(y_2, \dots, y_i, \dots, y_N) &= u(y_2, \dots, -y_i, \dots, y_N), \\ u(y_{i_2} \dots y_{i_N}) &= u(y_2 \dots y_N). \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Wir erhalten:

$$\left. \begin{aligned} \langle x | (P_\Phi)_1 | x' \rangle &= e^{i \frac{K_0}{N} (x - x')} \int \varphi\left(\frac{x}{N} + \frac{1}{N} \sum_{i=2}^N x_i\right) \times \\ &\times \varphi^*\left(\frac{x'}{N} + \frac{1}{N} \sum_{i=2}^N x_i\right) u(x_2 - x \dots x_N - x) u^*(x_2 - x' \dots x_N - x') \times \\ &\times dx_2 \dots dx_N. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Um das Integral in (24) ausrechnen zu können, müssen wir eine plausible Annahme über den Faktor uu^* machen. Mit der Abkürzung

$$\varrho(x, x' | x_2 \dots x_N) = u(x_2 - x \dots x_N - x) u^*(x_2 - x' \dots x_N - x')$$

sei ϱ eine Funktion der Form

$$\varrho(x, x' | x_2 \dots x_N) = \frac{1}{N!} \Delta(x - x') \sum_{n_2 \dots n_N} \prod_{i=2}^N \delta(x_i - x - n_i a), \quad (25)$$

wobei $n_2 \dots n_N$ über folgende Mengen von ganzen Zahlen laufen: $n_2 \dots n_N$ enthalten in irgendeiner Reihenfolge die $N-1$ ganzen Zahlen von $-\nu$ bis $N-\nu-1$ außer der Null, wobei ν variieren darf innerhalb der Grenzen $0 \leq \nu \leq N-1$. Δy und $\delta(y)$ seien Funktionen, die nur für $y \sim 0$ wesentlich von Null verschieden sind mit $\Delta(0)=1$ und $\int \delta(y) dy = 1$. Es ist dann:

$$\int \varrho(x|x_2 \dots x_N) dx_2 \dots dx_N = 1, \quad (26)$$

was wegen der Normierung von u notwendig ist. Der Ansatz (25) entspricht der Vorstellung, daß alle Teilchen sehr gut angenähert an den Punkten eines Gitters mit der Gitterkonstante a lokalisiert sind.

Mit der bei (22) gemachten Voraussetzung können wir (24) umformen in

$$\langle x | (P_\Phi)_1 | x' \rangle = e^{i \frac{K_0}{N} (x-x')} \Delta(x-x') \omega_\varphi(x) \quad (27)$$

mit der Abkürzung

$$\omega_\varphi(x) = \frac{1}{N!} \sum_{n_2 \dots n_N} \left| \varphi \left(x + \frac{a}{N} \sum_{i=2}^N n_i \right) \right|^2. \quad (28)$$

P_Φ ist also 1 J -reduzibel, sobald sich $\omega_\varphi(x)$ in der Form

$$\omega_\varphi(x) = \lambda \omega_{\varphi_1}(x) + (1-\lambda) \omega_{\varphi_2}(x), \quad 0 < \lambda < 1 \quad (29)$$

darstellen läßt. Wählen wir $\varphi(x)$ relativ scharf lokalisiert um die Stelle X [aber natürlich noch breit gegenüber der Funktion Δ und δ aus (25)], so wird $\omega(x)$ eine Art Rechteckfunktion:

$$\omega(x) = \left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ für } x < X - (N+1)a \\ 0 \text{ für } x > X + (N+1)a \\ \omega_0 \text{ für } X - (N-1)a < x < X + (N-1)a. \end{array} \right\} \quad (30)$$

Innerhalb einiger weniger Gitterabstände vollzieht sich der Übergang von 0 nach ω_0 . Die in (30) gegebenen $\omega(x)$ sind irreduzibel. Man wähle nun eine Reihe von Werten X_ν so aus, daß die Wellenpakete $\varphi_\nu(x)$ praktisch orthogonal sind (und damit auch die zugehörigen Φ_ν) und sich jedes andere φ (und damit Φ) als Überlagerung solcher φ_ν (und damit Φ_ν) schreiben läßt. Ebenso aber wird das zu φ gehörige ω_φ eine Summe von ω_ν nach (30) mit $X = X_\nu$:

$$\omega_\varphi(x) = \sum_\nu \lambda_\nu \omega_\nu(x), \quad \lambda_\nu \geq 0.$$

Damit ist aber P_Φ 1 J -reduzibel.

Aus (27) folgt

$$\langle x | \sqrt{(P_\Phi)_1} | x' \rangle = a e^{i \frac{K_0}{N} (x-x')} \Delta(x-x') \sqrt{\omega_\varphi(x)}, \quad (31)$$

denn es ist

$$\begin{aligned} & \int \langle x | \sqrt{(P_\Phi)_1} | x'' \rangle \langle x'' | \sqrt{P_\Phi} | x' \rangle dx'' \\ &= a^2 \int e^{i \frac{K_0}{N} (x-x'')} \Delta(x-x'') \sqrt{\omega_\varphi(x)} \sqrt{\omega_\varphi(x')} e^{i \frac{K_0}{N} (x''-x')} \Delta(x''-x') dx'' \\ &= \omega_\varphi(x) e^{i \frac{K_0}{N} (x-x')} a^2 \int \Delta(x-x'') \Delta(x''-x') dx''. \end{aligned}$$

Die Funktion

$$\tilde{\Delta}(x-x') = a^2 \int \Delta(x-x'') \Delta(x''-x') dx''$$

ist wesentlich von Null verschieden nur für $x \sim x'$ und bei geeigneter Wahl von a gleich 1 für $x = x'$, d.h. $\tilde{\Delta} \sim \Delta$. Nach (30) ist daher

$$\| \sqrt{(P_{\Phi_\nu})_1} - \sqrt{(P_{\Phi_\mu})_1} \| \ll 1$$

sobald der Abstand

$$|X_\nu - X_\mu| \ll Na,$$

d.h. klein gegenüber der *Gesamtausdehnung* des starren Körpers ist. Als makroskopische Variablen q_1 und q_2 können also die beiden Parameter K_0, X gewählt werden, wobei K_0 im wesentlichen mit der makroskopischen Energie identisch ist.

Unsere Definition der Makroobservablen ergibt hier also *automatisch*, daß ein gewisser makroskopischer Ort X und makroskopischer Impuls K_0 des Schwerpunktes als grundlegende Makroparameter gewählt werden müssen. Weder der absolut genaue Schwerpunktsort noch der absolut genaue Schwerpunktsimpuls sind makroskopische Observablen!

Es ist beabsichtigt, diese Überlegungen auszudehnen auf die einfachen Beispiele einer linearen, harmonisch gebundenen Kette von Atomen, d.h. auf einen eindimensionalen elastischen Körper. Ebenso soll das ideale Gas untersucht werden mit schwacher Stoßwechselwirkung der Atome.

3. Definition der Entropie

Im Parameterraum des Wertebereiches der makroskopischen Variablen $q_1 \dots q_g$ ist durch $|\psi_\nu, \psi_\mu|_n$ ein Abstand definiert. Wir wollen annehmen, daß sich dieser in der Form

$$ds = \sqrt{\sum_i g_{ik} dq_i dq_k} \quad (32)$$

schreiben läßt. Dann ist es möglich, auch das Volumenelement $dV = \sqrt{g} dq_1 \dots dq_g$ einzuführen, wobei g die Determinante der g_{ik} ist. In bezug auf diese Volumenmessung können wir die Dichte $\sigma(Q)$ der Vektoren ψ_r einführen durch die Definition, daß $\sigma(Q) dV = \sigma(Q) \sqrt{g} dq_1 \dots dq_g$ die

Zahl derjenigen ψ_ν ist, deren zugeordnete Punkte Q_ν in $\Delta q_1 \dots \Delta q_g$ liegen. Die Entropie definieren wir durch den Operator

$$S = \sum_\nu \log \sigma(Q_\nu) P_{\psi_\nu}. \quad (33)$$

Diese Definition wird nahegelegt durch die bekannte Definition als log der Zahl der Mikrozustände, die demselben Makrozustand entsprechen. Die Entropie haben wir als eine spezielle makroskopische Observable eingeführt und nicht etwa als c -Zahl, die jeder Gesamtheit W zugeordnet wird!

Die Funktion $s(Q) = \log \sigma(Q)$ wird von großem Einfluß auf das zeitliche Verhalten eines Systems sein. Die Parameter q_i seien so gewählt, daß die ersten f mit den Integralen c_i übereinstimmen. Suchen wir das absolute Maximum von $s(Q)$ bei festen $q_1 = c_1 \dots q_f = c_f$, so nehmen die $q_{f+1} \dots q_g$ im Maximum diejenigen Werte an, die wir als makroskopische Gleichgewichtswerte anzusehen haben. Daß das System diesen Gleichgewichtswerten zustrebt, soll im folgenden 4. Abschnitt diskutiert werden. Wenn wir aber annehmen, daß die Werte am Maximum von $s(Q)$ tatsächlich die Gleichgewichtswerte sind, so erhebt sich die Frage, wie diese Werte berechnet werden können. Zunächst ist für den Gleichgewichtswert \tilde{F} einer makroskopischen Observablen:

$$\tilde{F} = F(Q_m) \text{ mit } Q_m \text{ als Stelle des Maximums von } s(Q).$$

Wir können aber auch schreiben:

$$\tilde{F} = \frac{\int_{\Delta V_m} F(Q) \sigma(Q) dV}{\int_{\Delta V_m} \sigma(Q) dV}, \quad (34)$$

wobei ΔV_m ein kleines Volumen an der Stelle Q_m ist. Wir nehmen nun an, daß das Maximum von $s(Q)$ so stark ist, daß es ein ΔV_m gibt, in dem $F(Q)$ praktisch nicht variiert, für das aber

$$\int_{\Delta V_m} \sigma(Q) dV \approx \int_{\Delta V_c} \sigma(Q) dV \quad (35)$$

ist, wobei ΔV_c aus ΔV_m entsteht, indem man die $q_{f+1} \dots q_g$ beliebig, die $q_1 \dots q_f$ aber nur so wie ΔV_m variieren läßt. Dann wird aus (34):

$$\tilde{F} = \frac{\int_{\Delta V_c} F(Q) \sigma(Q) dV}{\int_{\Delta V_c} \sigma(Q) dV} = \text{Spur}(FW), \quad (36)$$

wobei W ein statistischer Operator der Form (I,147) ist. Im Falle, daß die Energie das einzige Integral der Bewegung ist, kann also \tilde{F} nach (36) mit W nach (I,149) berechnet werden.

Die Funktion $s(Q)$ kann aber neben dem absoluten Maximum auch noch relative (Neben-)Maxima besitzen. Die Stellen solcher Nebenmaxima haben wir als metastabile Makrogleichgewichtszustände anzusehen, wie sie z.B. bei unterkühltem Dampf vorliegen. In der Nähe des kritischen Punktes eines Gases wird das Maximum von $s(Q)$ nicht so scharf ausgeprägt sein, so daß der kritische Punkt nicht als Makrogleichgewichtszustand angesehen werden kann, was sich darin äußert, daß die makroskopischen Schwankungen der Dichte in seiner Nähe stark anwachsen. Diese letzten Bemerkungen sollen nur als Hinweis dienen, wie die Entropie das Verhalten der Systeme bestimmt.

4. Ergodensatz für makroskopische Observablen

Wir stellen uns nun die Frage, unter welchen Bedingungen die makroskopischen Observablen stark ergodisch sind. Nach (I,48) ist das der Fall, wenn für die Observable F (wir nehmen \bar{v} nicht groß gegen 1 an)

$$|\langle \Phi_{\varepsilon'} | F \Phi_{\varepsilon} \rangle| \ll \|F \Phi_{\varepsilon}\| + \|F \Phi_{\varepsilon'}\| \quad (37)$$

für $\varepsilon \neq \varepsilon'$ ist. Mit (14) ist

$$F \Phi_{\varepsilon} = \sum_{\nu} F(Q_{\nu}) |\psi_{\nu}\rangle \langle \psi_{\nu}| \Phi_{\varepsilon}\rangle.$$

Wir teilen den Ω -Raum in Intervalle $\Delta\Omega_i$ ein, die möglichst groß aber noch so klein sind, daß in ihnen für alle „stetigen“ $F(Q)$ die Werte $F(Q)$ praktisch konstant gleich F_i sind. Dann ist

$$F \Phi_{\varepsilon} \approx \sum_i F_i \sum_{\psi_{\nu} \in \Delta\Omega_i} |\psi_{\nu}\rangle \langle \psi_{\nu}| \Phi_{\varepsilon}\rangle. \quad (38)$$

Wir setzen zur Abkürzung $P_i = \sum_{\psi_{\nu} \in \Delta\Omega_i} |\psi_{\nu}\rangle \langle \psi_{\nu}|$, wobei P_i also ein Projektionsoperator ist, und

$$\chi_{i\varepsilon} = P_i \Phi_{\varepsilon}. \quad (39)$$

Damit ist

$$F \Phi_{\varepsilon} = \sum_i F_i P_i \Phi_{\varepsilon} = \sum_i F_i \chi_{i\varepsilon} \quad (40)$$

und

$$\|F \Phi_{\varepsilon}\|^2 = \sum_i F_i^2 \|\chi_{i\varepsilon}\|^2. \quad (41)$$

Ebenso folgt:

$$\langle \Phi_{\varepsilon'} | F \Phi_{\varepsilon} \rangle = \sum_i F_i \langle \chi_{i\varepsilon'} | \chi_{i\varepsilon} \rangle. \quad (42)$$

In (41) wie in (42) ist nur über diejenigen i zu summieren, für die $\chi_{i\varepsilon} \neq 0$ bzw. $\chi_{i\varepsilon'} \neq 0$ und $\chi_{i\varepsilon'} \neq 0$ ist. Aus (42) ergibt sich mit Hilfe der Schwartzschen Ungleichung:

$$|\langle \Phi_{\varepsilon'} | F \Phi_{\varepsilon} \rangle| \leq \left(\sum_i F_i^2 \|\chi_{i\varepsilon}\|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \left(\sum_i \frac{|\langle \chi_{i\varepsilon'} | \chi_{i\varepsilon} \rangle|^2}{\|\chi_{i\varepsilon}\|^2} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

(37) ist also sicher erfüllt, sobald wenigstens eine der beiden folgenden Ungleichungen richtig ist:

$$\sum_i \frac{|\langle \chi_{i\varepsilon'} | \chi_{i\varepsilon} \rangle|^2}{\|\chi_{i\varepsilon}\|^2} \ll 1, \quad (43a)$$

$$\sum_i \frac{|\langle \chi_{i\varepsilon'} | \chi_{i\varepsilon} \rangle|^2}{\|\chi_{i\varepsilon'}\|^2} \ll 1. \quad (43b)$$

In [I] haben wir von ergodischen *Observablen* gesprochen. Wir wollen nun ein *System ergodisch* nennen, wenn die makroskopischen Observablen stark ergodisch sind. (43) ist also eine hinreichende Bedingung dafür, daß ein physikalisches System ergodisch ist.

Um uns eine erste Vorstellung davon zu machen, wie (43) erfüllt sein könnte, wollen wir die Numerierung in (43) etwas umbenennen. In dem Parameterraum \mathfrak{Q} seien $q_1 \dots q_f$ wieder die Parameter der makroskopischen Integrale (q_1 also z.B. die makroskopische Energie). Bei festen $q_1 \dots q_f$ habe die Entropie $s(Q)$ ihr absolutes Maximum bei Q_m . Die Punkte Q_m bilden also eine f -dimensionale Hyperfläche im \mathfrak{Q} -Raum. Wir denken uns nun die Intervalle $\Delta\mathfrak{Q}_i$ mit zwei Indizes umnummeriert in $\Delta\mathfrak{Q}_{ik}$, so daß $\Delta\mathfrak{Q}_{0k}$ alle Intervalle sind, die gerade die Hyperfläche der Q_m enthalten. (43a) z.B. können wir dann umschreiben in

$$\sum_k \frac{|\langle \chi_{0k\varepsilon'} | \chi_{0k\varepsilon} \rangle|^2}{\|\chi_{0k\varepsilon}\|^2} + \sum_{\substack{i,k \\ i \neq 0}} \frac{|\langle \chi_{ik\varepsilon'} | \chi_{ik\varepsilon} \rangle|^2}{\|\chi_{ik\varepsilon}\|^2} \ll 1. \quad (44)$$

Der zweite Summand von (44) ist nach der Schwartzschen Ungleichung kleiner als

$$\sum_{\substack{i,k \\ i \neq 0}} \|\chi_{ik\varepsilon'}\|^2 = 1 - \sum_k \|\chi_{0k\varepsilon'}\|^2. \quad (45)$$

Es ist

$$\sum_k \|\chi_{0k\varepsilon'}\|^2 = \|P_0 \Phi_{\varepsilon'}\|^2 \quad \text{mit} \quad P_0 = \sum_k P_{0k}, \quad (46)$$

wobei also P_0 der Projektionsoperator auf den Teilraum ist, der durch alle $\Delta\mathfrak{Q}_{0k}$ zusammen bestimmt wird. Wenn das Maximum der Entropie sehr ausgeprägt ist, wie schon in Abschnitt 3 diskutiert, so ist P_0 eine Summe über „fast alle“ $|\psi_v\rangle\langle\psi_v|$. Wenn die Eigenvektoren von H also genügend schief zur Spektralzerlegung P_{ik} der makroskopischen Operatoren liegen, ist

$$\|\Phi_{\varepsilon} - P_0 \Phi_{\varepsilon}\| \ll 1 \quad (47a)$$

zu erwarten. Damit ist auch (45) klein gegen 1. Ist auch noch

$$\sum_k \left| \left\langle \psi_{0k\varepsilon'} \left| \frac{\chi_{0k\varepsilon}}{\|\chi_{0k\varepsilon}\|} \right\rangle \right|^2 \ll 1, \quad (47b)$$

so ist also das physikalische System ergodisch. Die Summe (47b) erstreckt sich nur noch über verschiedene Werte der Integrale $q_1 \dots q_f$. Nach (39) und (18) sind aber in (47b) alle Glieder Null, für die nicht die $q_1 \dots q_f$ mit den $c_1^{(\varepsilon')} \dots c_f^{(\varepsilon')}$ bzw. $c_1^{(\varepsilon)} \dots c_f^{(\varepsilon)}$ übereinstimmen. Es tritt also nur ein einziges von Null verschiedenes Glied auf, wenn ΔQ_{0k} , ε und ε' zu denselben Konstanten der Bewegung gehören:

$$\left| \left\langle \chi_{0k\varepsilon'} \left| \frac{\chi_{0k\varepsilon}}{\|\chi_{0k\varepsilon}\|} \right\rangle \right|^2. \quad (48)$$

$\chi_{0k\varepsilon}$ stimmt aber dann wegen (18) und wegen des ausgeprägten Maximums der Entropie, d.h. wegen (47a) praktisch mit Φ_ε überein, so daß (48) nicht viel von $\langle \Phi_{\varepsilon'}, \Phi_\varepsilon \rangle = 0$ abweichen kann.

Die Bedingung (47a) mit (18) nimmt also die Form an:

$$\|\Phi_\varepsilon - P_{0m} \Phi_\varepsilon\| \ll 1, \quad (49)$$

wobei P_{0m} der Projektionsoperator ist, der zu dem Intervall ΔQ_{0m} gehört, dessen q_ν -Werte ($\nu = 1 \dots g$) in der Nähe desjenigen Punktes Q_m liegen, wo Q_m die Stelle des Maximums der Entropie bei festen Werten von $q_1 = c_1^{(\varepsilon)} \dots q_f = c_f^{(\varepsilon)}$ ist. (49) ist eine hinreichende Bedingung dafür, daß das System ergodisch ist.

Für ergodische Systeme gilt zu fast allen Zeiten für makroskopische Observablen:

$$M_t(F) \approx \overline{M_t(F)}. \quad (50)$$

Der statistische Operator zu einer Zeit sei so, daß F nicht streut, d.h. es gelte für ein bestimmtes i für W die Beziehung $P_i W P_i = W$. Damit ist nach (I,7) im Falle eines nichtentarteten Energiespektrums:

$$\underline{W} = \sum_\varepsilon |\varepsilon\rangle \langle \varepsilon | W | \varepsilon \rangle \langle \varepsilon|. \quad (51)$$

Es ist nun

$$\langle \varepsilon | W | \varepsilon \rangle = \sum_{\nu, \mu} \langle \varepsilon | \psi_\nu \rangle \langle \psi_\nu | W | \psi_\mu \rangle \langle \psi_\mu | \varepsilon \rangle. \quad (52)$$

Wegen $P_i W P_i = W$ braucht die Summe in (52) nur über diejenigen ν, μ erstreckt zu werden, wo ψ_ν und ψ_μ in ΔQ_i liegen. Wegen (18) ist also $\langle \varepsilon | W | \varepsilon \rangle$ nur dann von Null verschieden, wenn die Parameter $q_1 = c_1^{(\varepsilon)} \dots q_f = c_f^{(\varepsilon)}$ in das Intervall ΔQ_i fallen. Damit entspricht dem \underline{W} nach (I,144) ein $\underline{\underline{W}}$, für das $\varrho(c_1 \dots c_f)$ nach (I,145) eine scharfe Verteilung um die Werte $c_1 = q_1 \dots c_f = q_f$ aus ΔQ_i ist; d.h. das System strebt dem durch die $q_1 \dots q_f$ festgelegten Gleichgewicht zu. Dieses $\underline{\underline{W}}$ ist aber, falls (49) erfüllt ist, für alle n -stetigen Observablen gleichwertig mit

$$\underline{\underline{W}} = \frac{P_{0m}}{\text{Spur}(P_{0m})}, \quad (53)$$

wobei das zu P_{0m} gehörige Intervall ΔQ_{0m} um den Punkt Q_m des Maximums der Entropie bei festen $q_1 \dots q_f$ liegt; d.h. das Gleichgewicht des Systems ist bestimmt durch die Gleichgewichtswerte $F(Q_m)$ der makroskopischen Variablen, wobei die $q_1 \dots q_f$ ihre Anfangswerte aus ΔQ_i beibehalten haben.

Speziell ergibt sich für die Entropie, daß sie ebenfalls dem Gleichgewichtswert, d.h. hier ihrem Maximum zustrebt; oder exakter ausgedrückt, zu fast allen Zeiten ihren Maximalwert annimmt, auch wenn sie zu einer Zeit den Wert aus ΔQ_i angenommen hat. Eine quantitative Beschreibung der Zeitveränderlichkeit der makroskopischen Observablen, d.h. eine quantitative Beschreibung der Nichtgleichgewichtsprozesse muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

5. Mikroskopische Observable für n und weniger Teilchen

Neben den n -stetigen Observablen des ganzen Systems, die also gegen Vertauschungen aller N Teilchen invariant sein müssen, kann man auch noch die Observablen untersuchen, die sich nur auf n' ($1 \leq n' \leq n$) Teilchen beziehen, also nur Operatoren im Raum $\{\mathfrak{N}'\}$ und nicht in $\{\mathfrak{N}^N\}$ sind. Physikalisch können wir uns eine Messung dieser Observablen etwa so vorstellen, daß man erst aus jedem der ursprünglichen Systeme der Gesamtheit W n' Teilchen herausgreift. Diese neuen Systeme aus n' -Teilchen bilden dann eine Gesamtheit $W_{n'}$. Wir interessieren uns für die statistische Verteilung der Meßergebnisse solcher Observablen A . A wirkt also als Operator in $\{\mathfrak{N}'\}$. Es ist der Erwartungswert

$$M(A) = \text{Spur}(W_{n'} A). \quad (54)$$

Beispiele solcher Observablen für $n' = 1$ sind die Geschwindigkeit oder der Ort eines Teilchens.

Auch wenn W so beschaffen ist, daß die makroskopischen Observablen nicht streuen, z. B. $W = P_{vp}$, so gibt es Observable A , die innerhalb der Gesamtheit $(P_{vp})_{n'}$ sehr stark streuen. Man denke als Beispiel nur an die Geschwindigkeitsverteilung der Einzelatome bei gleichen makroskopischen Eigenschaften. Ist die Streuung von A innerhalb der $(P_{vp})_n$ nicht zu vernachlässigen, so nennen wir A eine mikroskopische Variable für n' Teilchen.

Es interessiert nun die Frage, ob $W_{n'}$ mit der Zeit ebenfalls einem Gleichgewicht zustrebt. Wir wollen hier wieder nur die Frage nach den zeitlichen Schwankungen von $M(A)$ untersuchen, d.h. ob der zeitliche Mittelwert

$$\overline{[M_t(A) - \overline{M_t(A)}]^2} \ll \overline{M_t(A^2)} \quad (55)$$

wird, und zwar für möglichst beliebiges A und beliebiges W !

Wir schreiben als Indizes an A die Teilchen an, auf die A als Operator wirkt: $A_{1,2,\dots,n'}$. Wir bilden nun den Operator

$$B = \binom{n'}{N}^{-1} \sum_{i_1 \dots i_{n'}} A_{i_1 \dots i_{n'}} \quad (56)$$

wobei $i_1 \dots i_{n'}$ über alle $\binom{n'}{N}$ verschiedenen Gruppen von n' der N Teilchen läuft. B ist ein Operator in $\{R^N\}$. Ist A stetig, so ist B also n' -stetig (I,119). Es folgt nun sofort

$$\text{Spur}(W_n A) = \text{Spur}(W B). \quad (57)$$

(55) ist also für A erfüllt, sobald B stark ergodisch ist. Für ein ergodisches System ist aber B stark ergodisch, wenn B als n' -stetige (und damit n -stetige) Observable auch noch fast mit der Energie vertauschbar ist und sich damit nach (15) von einer Makroobservablen sehr wenig unterscheidet. Für alle Observablen A , für die B nach (56) nur für solche ε und ε' aus ein und demselben Energieintervall J Nichtdiagonalglieder hat, nähert sich also die Verteilung $W_{n'}$ einem Gleichgewichtswert, der gleich

$$(\underline{W})_n = \sum_{\varrho} (E_{\varrho} W E_{\varrho})_n \quad (58)$$

ist.

Die Einschränkung für A ist verständlich, denn für solche Observablen A , deren Messung eine Energieänderung des Gesamtsystems bedingen würde, die aus dem Intervall J herausführt, kann im allgemeinen kein Streben gegen eine Gleichgewichtsverteilung erwartet werden.

Auch wenn das nach (56) gebildete B durch eine Makroobservable gut approximiert werden kann und damit für $W = P_{v,v}$ wenig streut, kann A innerhalb $(P_{v,v})_n$ stark (!) streuen, d.h. mikroskopisch sein.

Herrn Dipl.-Phys. JOACHIM SCHRÖTER danke ich für die Durchsicht des Manuskripts und für einige Hinweise für Verbesserungen.

From the Institute of Applied Physics, University of Allahabad, India

Millimeter wave dispersion in ethyl chloride

By

KRISHNAJI and G. P. SRIVASTAVA

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 9. Januar 1958)

Dispersion of millimeter waves due to ethyl chloride in the range $\nu = 1.34 \text{ cm}^{-1}$ to 1.44 cm^{-1} is computed by means of quantum mechanical formulas. It is found that dispersion is due to (i) contribution of six R branch rotational lines in the region considered, (ii) contribution of R branch lines away from the region and (iii) the contribution of Q branch lines at zero wavenumber. The maximum variation in the susceptibility is 1.9×10^{-5} and occurs at $\nu = 1.39 \text{ cm}^{-1}$ due to combined contribution of transitions at 1.3878 cm^{-1} , 1.3902 cm^{-1} and 1.3927 cm^{-1} .

Introduction

The dielectric properties of a medium can be represented by a complex dielectric constant $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$, where the imaginary part is known as the dielectric loss factor and is responsible for the absorption of the energy in the medium. The real part ϵ' is the dielectric constant and the amount by which it exceeds unity ($\epsilon' - 1$) represents the electric susceptibility of the gas being the contribution of the permanent dipole moment μ_0 and the microwave resonance. The total electric susceptibility of a substance depends upon the various kinds of polarisation in the molecule. VAN VLECK and WEISSKOPF [1] gave a general quantum mechanical expression for the dipole contribution to the susceptibility due to a resonance line. This has been utilised by BIRNBAUM [2] to develop an expression for susceptibility where the effect of all the dipole transitions of the molecule are considered. He used this for computing the dispersion due to water vapour. We have utilised his technique in computing dispersion of millimeter waves due to ethyl chloride.

The general quantum-mechanical formula. A general quantum mechanical formula for dispersion derived by VAN VLECK and WEISSKOPF [1] is

$$\epsilon'_\nu - 1 = \frac{4\pi N}{3kT} |\mu_{ij}|^2 \left[\frac{\Delta\nu^2 + \nu_{ij}(\nu + \nu_{ij})}{\Delta\nu^2 + (\nu + \nu_{ij})^2} + \frac{\Delta\nu^2 - \nu_{ij}(\nu - \nu_{ij})}{\Delta\nu^2 + (\nu - \nu_{ij})^2} \right]$$

where ϵ'_ν is the dipole contribution to the dielectric constant relative to free space at wavenumber ν due to a line of wavenumber ν_{ij} . Other quantities in the expression have their usual meaning.

If the dispersion is due to many lines the above expression is modified as

$$\epsilon'_\nu - 1 = \frac{4\pi N}{3kT} \sum_v \sum_T f v f_{JT} |\mu_{ij}|^2 F'(\nu, \nu_{ij}) \quad (1)$$

where $F'(\nu, \nu_{ij})$ is the shape factor and is equal to

$$F'(\nu, \nu_{ij}) = \left[\frac{\Delta \nu^2 + \nu_{ij}(\nu + \nu_{ij})}{\Delta \nu^2 + (\nu + \nu_{ij})^2} + \frac{\Delta \nu^2 - \nu_{ij}(\nu - \nu_{ij})}{\Delta \nu^2 + (\nu - \nu_{ij})^2} \right].$$

If the measurement is made at very low frequency and it is assumed that the molecules have permanent dipole moment μ equal for all stationary states i.e. $\sum_{ij} |\mu_{ij}|^2 = \mu^2$, Eq. (1) simplifies to

$$\epsilon'_0 - 1 = \frac{4\pi N \mu^2}{3kT} \quad (2)$$

which is the Debye relation for the static dielectric constant.

The dispersion can be attributed to the following:

(i) the combined contribution of all the lines away from the region of the measurement.

(ii) the contribution of the lines in the region considered.

Combined contribution of all lines away from the region of measurement

If the frequency is sufficiently removed from the resonance frequency ν_{ij} i.e. $|\nu - \nu_{ij}| \gg \Delta \nu$, the value of the shape factor reduces to

$$F'(\nu, \nu_{ij}) = \frac{\nu_{ij}}{\nu + \nu_{ij}} - \frac{\nu_{ij}}{\nu - \nu_{ij}} \quad (3)$$

and therefore

$$F'(\nu, \nu_{ij}) = \frac{2}{\left[1 - \left(\frac{\nu}{\nu_{ij}}\right)^2\right]} \quad (4)$$

if the incident frequency $\nu < \nu_{ij}$,

$$F'(\nu, \nu_{ij}) = 2 \left[1 + \left(\frac{\nu}{\nu_{ij}} \right)^2 \right] \quad (5)$$

substituting the value of $F'(\nu, \nu_{ij})$ in the VAN VLECK and WEISSKOPF'S expression for the susceptibility

$$\epsilon'_\nu - 1 = \frac{8\pi N}{3kT} \sum_v \sum_{T'} f v \cdot f_{JT} |\mu_{ij}|^2 + \frac{8\pi N}{3kT} \sum_v \sum_{T'} f v \cdot f_{JT} |\mu_{ij}|^2 \left(\frac{\nu}{\nu_{ij}} \right)^2 \quad (6)$$

where the primed summation sign means that all the lines in the region of measurement have been excluded.

First term in the above relation reduces to Debye relation if the summation is to be carried over all the lines of the spectrum. This means that the first term is equal to

$$\frac{4\pi N\mu^2}{3kT} - \frac{8\pi N}{3kT} \sum_v \sum_T f v \cdot f_{JT} |\mu_{ij}|^2$$

where summation extends over the lines in the region of measurement only.

Therefore the expression for the susceptibility becomes

$$\left. \begin{aligned} \epsilon'_v - 1 &= \frac{4\pi N}{3kT} \left[\mu^2 + 2 \sum_v \sum_{T'} f v \cdot f_{JT} |\mu_{ij}|^2 \left(\frac{v}{v_{ij}} \right)^2 \right] - \\ &- \frac{8\pi N}{3kT} \sum_v \sum_T f v \cdot f_{JT} |\mu_{ij}|^2. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Contribution of the rotational lines in the region of measurements

The contribution of the rotational lines in the region of the measurement can be accounted by adding the term given below, in the above expression

$$\frac{4\pi N}{3kT} \sum_v \sum_T f v \cdot f_{JT} |\mu_{ij}|^2 \cdot F'(v, v_{ij}).$$

Hence the complete expression for $(\epsilon'_v - 1)$, taking into consideration the effect of all rotational lines is

$$\left. \begin{aligned} \epsilon'_v - 1 &= \frac{4\pi N}{3kT} \left[\mu^2 + 2 \sum_v \sum_{T'} f v \cdot f_{JT} |\mu_{ij}|^2 \left(\frac{v}{v_{ij}} \right)^2 \right] + \\ &+ \frac{4\pi N}{3kT} \sum_v \sum_T f v \cdot f_{JT} |\mu_{ij}|^2 [F'(v, v_{ij}) - 2]. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

This expression gives only the dipole contribution to the electric susceptibility. To obtain the total value, one must add to the dipole part the sum of contributions arising from atomic and electronic polarisations.

Hence the total electric susceptibility is

$$\left. \begin{aligned} \chi' = \epsilon' - 1 &= \frac{3p(P_E + P_A)}{RT} + \\ &+ \frac{4\pi N}{3kT} \left[\mu^2 + 2 \sum_v \sum_{T'} f v \cdot f_{JT} |\mu_{ij}|^2 \left(\frac{v}{v_{ij}} \right)^2 \right] + \\ &+ \frac{4\pi N}{3kT} \sum_v \sum_T f v \cdot f_{JT} |\mu_{ij}|^2 [F'(v, v_{ij}) - 2] \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

where the first term is the contribution of the atomic and electronic polarisations.

Rotational spectrum of ethyl chloride

Ethyl chloride being an asymmetric top molecule, the frequencies of all its rotational transitions can be calculated with help of the expression

$$\nu_{ij} = \frac{1}{2} (A + C) J(J + 1) + \frac{1}{2} (A - C) \varepsilon_T.$$

WANGER and DAILEY [3] observed $1_{1,1} \rightarrow 2_{1,2}$, $1_{1,0} \rightarrow 2_{1,1}$, $2_{2,1} \rightarrow 3_{2,2}$ and $2_{2,0} \rightarrow 3_{2,1}$ transitions of ethyl chloride molecule, and gave values of rotational constants as follows $A = 30,124$ Mc/sec, $B = 5493.76$ Mc/sec and $C = 4,962.24$ Mc/sec for $C_2H_5Cl^{35}$. They have also indicated that the component of dipole moment μ_c is practically zero in ethyl chloride and that transitions involving μ_a are four times stronger than those involving μ_b . Ethyl chloride being asymmetric top every J level is split into $(2J + 1)$ sublevels. Since it is nearly prolate, it is found that as J value increases there are more high energy sublevels which are practically degenerate. The symmetry selection rules for Q branch ($\Delta J = 0$) transitions indicate that if dipole moment is along 'a' or the 'c' axis, transitions are permitted between alternate pairs of adjacent levels. In ethyl chloride dipole moment is chiefly along the 'a' axis and hence Q branch transitions involving μ_a have high probability. Such transitions are characterised by a change $\Delta k_{-1} = 0$. Thus the majority of transitions, which have high intensity belong to Q branch and most of them are practically at zero wavenumber. Their effect in the microwave region is felt due to broadening by collision process. It is found that there are very few P branch lines which are allowed and moreover their intensity is very small. In view of the fact that intensity of all the lines except those involving the dipole moment μ_a is very weak, we have taken into consideration only those lines which are due to dipole moment μ_a .

Table 1 lists the frequencies of R branch lines for J value upto 12. Frequencies of Q branch lines are not tabulated, since most of them are practically at zero wavenumber.

Dispersion of millimeter waves in ethyl chloride

Values of electric susceptibility at one centimeter pressure and at various wavenumbers in the region 1.34 cm^{-1} to 1.44 cm^{-1} have been calculated with the help of the expression (9). The value of $\Delta\nu$ at the pressure of one centimeter has been taken as 0.0033 cm^{-1} ($0.25 \text{ cm}^{-1}/\text{atm.}$). The region beyond 2.0 cm^{-1} was considered to be far away from 8 mm region and the calculations showed that the effect of lines beyond 2.0^{-1} was almost negligible. The wavenumber of lines whose contribution is most important are 1.3878 cm^{-1} , 1.3563 cm^{-1} , 1.4234 cm^{-1} , 1.3902 cm^{-1} , 1.3927 cm^{-1} and 1.3909 cm^{-1} . The contribution of other

Table 1. Frequencies of R branch lines of ethyl chloride

Transition	ν_{ij} cm ⁻¹	Transition	ν_{ij} cm ⁻¹	Transition	ν_{ij} cm ⁻¹
0 _{0,0} → 1 _{0,1}	0.3476	1 _{0,1} → 2 _{0,2}	0.6949	1 _{1,1} → 2 _{1,2}	0.6784
1 _{1,0} → 2 _{1,1}	0.7119	2 _{0,2} → 3 _{0,3}	1.0418	2 _{1,2} → 3 _{1,3}	1.0175
2 _{1,1} → 3 _{1,2}	1.0678	2 _{2,1} → 3 _{2,2}	1.0428	2 _{2,0} → 3 _{2,1}	1.0438
3 _{0,3} → 4 _{0,4}	1.3878	3 _{1,3} → 4 _{1,4}	1.3563	3 _{1,2} → 4 _{1,3}	1.4234
3 _{2,2} → 4 _{2,3}	1.3902	3 _{2,1} → 4 _{2,2}	1.3927	3 _{3,1} → 4 _{3,2}	1.3909
3 _{3,0} → 4 _{3,1}	1.3909	4 _{0,4} → 5 _{0,5}	1.7329	4 _{1,4} → 5 _{1,5}	1.6949
4 _{1,3} → 5 _{1,4}	1.6787	4 _{2,3} → 5 _{2,4}	1.7374	4 _{2,2} → 5 _{2,3}	1.7424
4 _{3,2} → 5 _{3,3}	1.7388	4 _{3,1} → 5 _{3,2}	1.7388	4 _{4,1} → 5 _{4,2}	1.7385
4 _{4,0} → 5 _{4,1}	1.7385	5 _{0,5} → 6 _{0,6}	2.0767	5 _{1,5} → 6 _{1,6}	2.0332
5 _{1,4} → 6 _{1,5}	2.2338	5 _{2,4} → 6 _{2,5}	2.0844	5 _{2,3} → 6 _{2,4}	2.0932
5 _{3,3} → 6 _{3,4}	2.0869	5 _{3,2} → 6 _{3,3}	2.0868	5 _{4,2} → 6 _{4,3}	2.0864
5 _{4,1} → 6 _{4,2}	2.0864	5 _{5,1} → 6 _{5,2}	2.0861	5 _{5,0} → 6 _{5,1}	2.0861
6 _{0,6} → 7 _{0,7}	2.4191	6 _{1,6} → 7 _{1,7}	2.3712	6 _{1,5} → 7 _{1,6}	2.4884
6 _{2,5} → 7 _{2,6}	2.4312	6 _{2,4} → 7 _{2,5}	2.4452	6 _{3,4} → 7 _{3,5}	2.4351
6 _{3,3} → 7 _{3,4}	2.4354	6 _{4,4} → 7 _{4,5}	2.4344	6 _{4,2} → 7 _{4,3}	2.4344
6 _{5,2} → 7 _{5,3}	2.4341	6 _{5,1} → 7 _{5,2}	2.4341	6 _{6,1} → 7 _{6,2}	2.4338
6 _{6,0} → 7 _{6,1}	2.4338	7 _{0,7} → 8 _{0,8}	2.7598	7 _{1,7} → 8 _{1,8}	2.7088
7 _{1,6} → 8 _{1,7}	2.8424	7 _{2,6} → 8 _{2,7}	2.7776	7 _{2,5} → 8 _{2,6}	2.7982
7 _{3,5} → 8 _{3,6}	2.7835	7 _{3,4} → 8 _{3,5}	2.7841	7 _{4,4} → 8 _{4,5}	2.7825
7 _{4,3} → 8 _{4,4}	2.7825	7 _{5,3} → 8 _{5,4}	2.7820	7 _{5,2} → 8 _{5,3}	2.7820
7 _{6,2} → 8 _{6,3}	2.7817	7 _{6,1} → 8 _{6,2}	2.7817	7 _{7,1} → 8 _{7,2}	2.7815
7 _{7,0} → 8 _{7,1}	2.7815	8 _{0,8} → 9 _{0,9}	3.0989	8 _{1,8} → 9 _{1,9}	3.0460
8 _{1,7} → 9 _{1,8}	3.1959	8 _{2,7} → 9 _{2,8}	3.1238	8 _{2,6} → 9 _{2,7}	3.1532
8 _{3,6} → 9 _{3,7}	3.1320	8 _{3,5} → 9 _{3,6}	3.1331	8 _{4,5} → 9 _{4,6}	3.1307
8 _{4,4} → 9 _{4,5}	3.1308	8 _{5,4} → 9 _{5,5}	3.1300	8 _{5,3} → 9 _{5,4}	3.1300
8 _{6,3} → 9 _{6,4}	3.1296	8 _{6,2} → 9 _{6,3}	3.1296	8 _{7,2} → 9 _{7,3}	3.1293
8 _{7,1} → 9 _{7,2}	3.1293	8 _{8,1} → 9 _{8,2}	3.1292	8 _{8,0} → 9 _{8,1}	3.1292
9 _{0,9} → 10 _{0,10}	3.4361	9 _{1,9} → 10 _{1,10}	3.3828	9 _{1,8} → 10 _{1,9}	3.5436
9 _{2,8} → 10 _{2,9}	3.4695	9 _{2,7} → 10 _{2,8}	3.5091	9 _{3,7} → 10 _{3,8}	3.4807
9 _{3,6} → 10 _{3,7}	3.4826	9 _{4,6} → 10 _{4,7}	3.4791	9 _{4,5} → 10 _{4,6}	3.4792
9 _{5,5} → 10 _{5,6}	3.4781	9 _{5,4} → 10 _{5,5}	3.4781	9 _{6,4} → 10 _{6,5}	3.4775
9 _{6,3} → 10 _{6,4}	3.4775	9 _{7,3} → 10 _{7,4}	3.4772	9 _{7,2} → 10 _{7,3}	3.4772
9 _{8,2} → 10 _{8,3}	3.4770	9 _{8,1} → 10 _{8,2}	3.4770	9 _{9,1} → 10 _{9,2}	3.4769
9 _{9,0} → 10 _{9,1}	3.4769	10 _{0,10} → 11 _{0,11}	3.7716	10 _{1,10} → 11 _{1,11}	3.7191
10 _{1,9} → 11 _{1,10}	3.9005	10 _{2,9} → 11 _{2,10}	3.8148	10 _{2,8} → 11 _{2,9}	3.8666
10 _{3,8} → 11 _{3,9}	3.8295	10 _{3,7} → 11 _{3,8}	3.8326	10 _{4,7} → 11 _{4,8}	3.8277
10 _{4,6} → 11 _{4,7}	3.8277	10 _{5,6} → 11 _{5,7}	3.8263	10 _{5,5} → 11 _{5,6}	3.8263
10 _{6,5} → 11 _{6,6}	3.8256	10 _{6,4} → 11 _{6,5}	3.8256	10 _{7,4} → 11 _{7,5}	3.8251
10 _{7,3} → 11 _{7,4}	3.8251	10 _{8,3} → 11 _{8,4}	3.8249	10 _{8,2} → 11 _{8,3}	3.8249
10 _{9,2} → 11 _{9,3}	3.8247	10 _{9,1} → 11 _{9,2}	3.8247	10 _{10,1} → 11 _{10,2}	3.8245
10 _{10,0} → 11 _{10,1}	3.8245	11 _{0,11} → 12 _{0,12}	4.1056	11 _{1,11} → 12 _{1,12}	4.0549
11 _{1,10} → 12 _{1,11}	4.2515	11 _{2,10} → 12 _{2,11}	4.1597	11 _{2,9} → 12 _{2,10}	4.2251
11 _{3,9} → 12 _{3,10}	4.1791	11 _{3,8} → 12 _{3,9}	4.1831	11 _{4,8} → 12 _{4,9}	4.1764
11 _{4,7} → 12 _{4,8}	4.1765	11 _{5,7} → 12 _{5,8}	4.1746	11 _{5,6} → 12 _{5,7}	4.1746
11 _{6,6} → 12 _{6,7}	4.1737	11 _{6,5} → 12 _{6,6}	4.1737	11 _{7,5} → 12 _{7,6}	4.1731
11 _{7,4} → 12 _{7,5}	4.1731	11 _{8,4} → 12 _{8,5}	4.1728	11 _{8,3} → 12 _{8,4}	4.1728
11 _{9,3} → 12 _{9,4}	4.1732	11 _{9,2} → 12 _{9,3}	4.1732	11 _{10,2} → 12 _{10,3}	4.1723
11 _{10,1} → 12 _{10,2}	4.1723	11 _{11,1} → 12 _{11,2}	4.1722	11 _{11,0} → 12 _{11,1}	4.1722

lines below 2.0 cm⁻¹ other than above mentioned ones are found to be almost constant in the region considered.

Fig. 1 show that the usual Selmeyer dispersion curves for individual lines mentioned above. Fig. 2 shows that the variation of theoretical

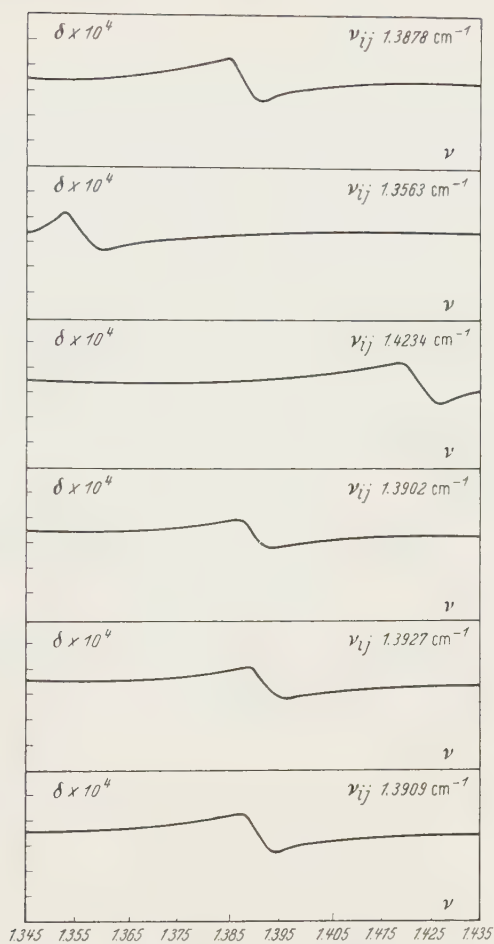


Fig. 1. Selmeyer dispersion curves for individual lines

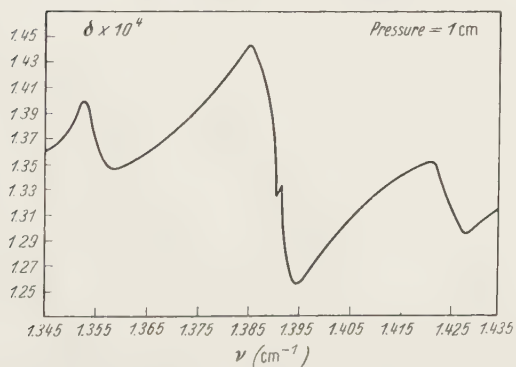


Fig. 2. Variation of electric susceptibility of ethyl chloride with frequency

total electric susceptibility of ethyl chloride with frequency from $\nu = 1.34 \text{ cm}^{-1}$ to $\nu = 1.44 \text{ cm}^{-1}$.

There are three maxima and minima in the graph. One maxima is near 1.3525 cm^{-1} and the other two are nearly at 1.385 cm^{-1} and 1.421 cm^{-1} . At 1.3525 cm^{-1} it is due to line at 1.3563 cm^{-1} . At 1.385 cm^{-1} it is due to combined effect of all the four lines at 1.3878 cm^{-1} , 1.3902 cm^{-1} , 1.3909 cm^{-1} and 1.3927 cm^{-1} . There is a pip at 1.3901 cm^{-1} in this region which is due to a comparatively strong line at 1.3902 cm^{-1} . At 1.421 cm^{-1} , the maxima is due to a strong line at 1.4234 cm^{-1} . The maximum variation in the susceptibility is 1.9×10^{-5} and occurs at $\nu = 1.39 \text{ cm}^{-1}$. The sensitivity of the present experimental set up [4], [5] is not high enough to measure such small variations in the value of the electric susceptibility, hence these results could not be put to experimental verification. However the results are of theoretical interest.

We are thankful to Prof. K. BANERJI, D. Sc., F.N.I., Head of Physics Department, University of Allahabad, for the facilities provided.

References

- [1] VLECK, J. H. VAN, and V. F. WEISSKOPF: *Rev. Mod. Phys.* **17**, 227 (1945). — [2] BIRNBAUM, G.: *J. Chem. Phys.* **21**, 57 (1953). — [3] WAGNER, R. S., and B. P. DAILEY: *J. Chem. Phys.* **22**, 1459 (1954). — [4] KRISHNAJI, and G. P. SRIVASTAVA: *J. Sci. Ind. Res.* **16 A**, 289 (1957). — [5] SRIVASTAVA, G. P.: *Z. Physik* **148**, 242 (1957).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Frankfurt a.M.

Lösung der Blochschen Integralgleichung für Metallelektronen im elektrischen Feld im ganzen Temperaturbereich

Von

DIETER LANGBEIN

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 10. Mai 1958)

Die Blochsche Integralgleichung wird durch Einführung einer aus der Elektronengeschwindigkeit und der Abklingzeit der Elektronenverteilung gebildeten „freien Weglänge“ in eine übersichtliche Form gebracht. Die Anisotropie der Flächenkonstanter Elektronenenergie im Wellenzahlraum wird berücksichtigt. Eine Entwicklung der vorkommenden Funktionen der Energie nach Potenzen von $\hbar\eta^2/2$ ($\eta = E - \xi/kT$) ermöglicht die Berechnung der freien Weglänge als Funktion der Temperatur, eines Anisotropieparameters und der Wellenzahl im ganzen Temperaturbereich. Die Bloch-Grüneisensche Interpolationsformel entspricht einem speziellen (irrealen) Wert des Anisotropieparameters.

I. Einleitung

Aufgabe einer Theorie der metallischen Leitfähigkeit ist es, die Verteilung der Elektronen auf die möglichen Energiezustände eines schwingenden Kristallgitters unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes zu bestimmen. Mit Rücksicht auf die beschränkten mathematischen Möglichkeiten geschieht das üblicherweise so, daß man zunächst Elektronen in einem idealen Gitter betrachtet und die Wirkungen des äußeren Feldes und der Gitterschwingungen durch eine *Störungsrechnung* berücksichtigt. Es stellt sich diejenige Verteilung $f_{(t)}$ der Elektronen ein, in der sich $(\partial f/\partial t)_{\text{Stör}}$, die Änderung der Verteilung unter dem Einfluß der äußeren Störung, und $(\partial f/\partial t)_{\text{Stoß}}$, die Änderung der Verteilung unter dem Einfluß der Gitterschwingungen, das Gleichgewicht halten. Es ergibt sich die *Stationaritätsbedingung*

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stör}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} = 0, \quad (1)$$

aus der sich durch Untersuchung des Stoßmechanismus die sog. Blochsche Integralgleichung für die Elektronenverteilung gewinnen läßt.

Die Hauptschwierigkeiten dieser Theorie liegen in der quantitativen Fassung der *Wechselwirkung* zwischen Elektronen und Gitterschwingungen (die üblichen Näherungen sind nur bei tiefen Temperaturen oder für freie Elektronen gerechtfertigt), in der Berücksichtigung der *Anisotropie*

der Energieflächen im Wellenzahlraum und in der Lösung der Blochschen Integralgleichung für andere als tiefe ($T \ll \Theta$) und hohe Temperaturen ($T \gg \Theta$), (Θ = Debye-Temperatur). Die sog. *Bloch-Grüneisensche Interpolationsformel* ist nur in diesen beiden Grenzfällen gerechtfertigt. Eine konvergente Folge von Näherungswerten für die elektrische Leitfähigkeit läßt sich mittels des Variationsverfahrens von UMEDA und KOHLER angeben^{1,2}.

Die vorliegende Arbeit gibt eine Lösung der Blochschen Integralgleichung für die gestörte Elektronenverteilung $f_{\mathbf{k}}$ im ganzen Temperaturbereich. Im Gegensatz zu der Lösung mittels des Variationsverfahrens* lassen sich dadurch jetzt für alle Transporterscheinungen unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes, wie etwa für die Thermokraft oder die Leitfähigkeit bei unreinen Metallen, konvergente Näherungsfolgen angeben. Zu beachten ist allerdings, daß wie bisher bei der Aufstellung der Blochschen Integralgleichung zur Erfassung der Wechselwirkung mit dem Gitter und zur Berücksichtigung der Anisotropie der Energieflächen Näherungen durchgeführt werden, die nur im Falle tiefer Temperaturen exakt gültig sind. Darüber hinaus werden wir der Diskussion der Schallschwingungen die einfachsten möglichen Annahmen zugrunde legen. Wir werden die Gitterschwingungen als harmonische Schwingungen betrachten, ohne Rücksicht auf die Anisotropie des Gitters die Dispersionsbeziehung $\omega = uq$ zwischen der Frequenz ω und der Wellenzahl q benutzen und die Schallschwingungen als im thermischen Gleichgewicht befindlich ansehen.

Schließlich werden wir im Hinblick darauf, daß die freie Weglänge für einen Stoß Elektron-Elektron groß ist gegen diejenige für einen Stoß Elektron-Schallquant³, auch die Wechselwirkung der Elektronen untereinander nicht berücksichtigen.

II. Aufstellung der Integralgleichung

Eine auf ein Elektron im Gitter wirkende äußere Kraft \mathfrak{K} bewirkt eine zeitliche Änderung der zum Ort \mathbf{r} kanonisch konjugierten Größe $\hbar \dot{\mathbf{x}}$, d.h., die Wellenzahl des Elektrons ändert sich in einem äußeren elektrischen Feld \mathfrak{F} gemäß

$$\hbar \dot{\mathbf{x}} = \mathfrak{K} = -e \mathfrak{F}. \quad (2)$$

* Vgl. ², S. 686: Über die Änderung der absoluten Thermokraft bei den sukzessiven Approximationsstufen läßt sich allgemein nichts aussagen. S. 693: Ob die nach dem Ritzschen Verfahren ermittelten Verteilungsfunktionen gegen die richtige Verteilungsfunktion der Elektronen konvergieren bleibt noch zu beweisen.

¹ UMEDA, K.: Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo **39**, 342 (1942).

² KOHLER, M.: Z. Physik **125**, 679 (1949).

³ Vgl. ABRAHAMS, E.: Phys. Rev. **95**, 839 (1954).

Das bedeutet eine ständige *Parallelverschiebung der Elektronenverteilung* im \mathfrak{k} -Raum

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stör}} = -\text{grad}_{\mathfrak{k}} f \cdot \dot{\mathfrak{k}} = \frac{e\hbar}{\hbar} \text{grad}_{\mathfrak{k}} f. \quad (3)$$

Andererseits erhalten wir unter Berücksichtigung des Pauli-Verbotes für die Anzahl der Elektronen, die pro Zeiteinheit durch Stöße mit den Schallquanten in einen Zustand \mathfrak{k} gelangen

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} = (1 - f(\mathfrak{k})) \sum_{\mathfrak{k}'} f(\mathfrak{k}') \dot{W}(\mathfrak{k}', \mathfrak{k}) - f(\mathfrak{k}) \sum_{\mathfrak{k}'} (1 - f(\mathfrak{k}')) \dot{W}(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}'). \quad (4)$$

$\dot{W}(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}')$ ist dabei die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für den Übergang eines Elektrons aus dem Zustand \mathfrak{k} in den Zustand \mathfrak{k}' durch einen Stoß mit einem Schallquant. Wir wollen uns kurz die für $W(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}')$ wesentlichen Punkte vergegenwärtigen:

1. Zunächst liefert die sog. Diracsche Störungsrechnung in erster Ordnung für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei stationären Zuständen a und b eines Systems

$$W_{a,b} = \frac{2\pi t}{\hbar} V^2 \delta_{(E_b - E_a, t)} \quad \text{mit} \quad \delta_{(x, t)} = \frac{1}{2\pi\hbar t} \left(\frac{\sin \frac{x t}{2\hbar}}{\frac{x}{2\hbar}} \right)^2. \quad (5)$$

Im Grenzfall langer Zeiten t geht $\delta_{(x, t)}$ in die Diracsche δ -Funktion über. V ist das Matrixelement des Wechselwirkungspotentials.

2. V enthält im Integral über die Ionenkoordinaten in der uns zugänglichen Näherung linear die Auslenkung der Ionen, also die Amplituden der Gitterschwingungen. So wird V proportional dem Matrixelement der stoßenden Gitterschwingung.

3. Da wir die Kristallelektronen als Bloch-Wellen betrachten und unsere Schallschwingungen harmonische Schwingungen sind, gilt der Wellenzahlerhaltungssatz ($\mathfrak{k}' = \mathfrak{k} \pm \mathbf{q} \pm 2\pi \mathbf{g}$; \mathbf{q} = Wellenvektor der Gitterschwingung, \mathbf{g} = Gittervektor im reziproken Gitter).

4. Berücksichtigen wir, daß der Impuls der Elektronen stets senkrecht auf der Energiefläche steht, so folgt (bei gleichzeitiger Erfüllung von Impuls- und Wellenzahlerhaltungssatz und unter Beschränkung auf den Fall kleiner \mathbf{q} bzw. tiefer Temperaturen)⁴, daß im wesentlichen nur Stöße zwischen longitudinalen Schallwellen und Elektronen stattfinden können.

5. Im Falle $\mathfrak{k}' = \mathfrak{k}$ ($\mathbf{q} = 0$) verschwindet V als Mittelwert der Potentialänderung in einer Gitterzelle des Elektronenraumes. Damit wird V für kleine \mathbf{q} ($|\mathbf{q}| \ll \pi/a$; tiefe Temperaturen) in erster Näherung eine

⁴ Vgl. BETHE, H.: Handbuch der Physik, Bd. XXIV/2, S. 512—513 (1933).

lineare Funktion von q

$$V^2 \sim q \mathfrak{T}_{(\mathfrak{k})} q. \quad (6)$$

* Im Falle großer q ($|q| \sim \pi/a$; hohe Temperaturen) andererseits kann (6) nicht mehr exakt gelten. Wir erwarten wegen der gleichen Wahrscheinlichkeitsdichten der zu \mathfrak{k} und $-\mathfrak{k}$ gehörigen Eigenfunktionen eine Abnahme von V mit wachsendem q ⁵.

Wir erhalten gemäß 1. bis 5.

$$W_{(\mathfrak{k}, \mathfrak{r})} = \frac{2\pi t}{\hbar} V^2 \delta_{(E_{\mathfrak{r}} - E_{\mathfrak{k}} \pm \hbar\omega; t)}; \quad V^2 = (q \mathfrak{T}_{(\mathfrak{k})} q) \frac{\hbar}{2M\omega} \left\{ \frac{N_q + 1}{N_q} \right. \quad (7)$$

(G^3 — Anzahl der Gitterzellen in dem von uns betrachteten Periodizitätsbereich). Aus (4) folgt damit

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} &= \frac{\partial}{\partial t} \frac{\pi t}{MG^3} \sum_q \frac{q \mathfrak{T}_{(\mathfrak{k})} q}{\omega} \times \\ &\times \left\{ [f_{(\mathfrak{k}+q)} (1 - f_{(\mathfrak{k})}) (N_q + 1) - f_{(\mathfrak{k})} (1 - f_{(\mathfrak{k}+q)}) N_q] \delta_{(E_{\mathfrak{k}+q} - E_{\mathfrak{k}} - \hbar\omega; t)} + \right. \\ &+ [f_{(\mathfrak{k}-q)} (1 - f_{(\mathfrak{k})}) N_q - f_{(\mathfrak{k})} (1 - f_{(\mathfrak{k}-q)}) (N_q + 1)] \delta_{(E_{\mathfrak{k}-q} - E_{\mathfrak{k}} + \hbar\omega; t)} \} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Wir ersetzen jetzt die Summation über q durch eine Integration und führen Polarkoordinaten in Richtung $\text{grad}_{\mathfrak{k}} E$ ein. Dabei wird die Integration über den Polarwinkel ϑ zur Integration über $\delta_{(x; t)}$. Um ein zeitunabhängiges $(\partial f / \partial t)_{\text{Stoß}}$ zu erhalten, müssen wir die übrigen Funktionen der Energie an der Stelle $E_{\mathfrak{r}} = E_{\mathfrak{k}} \pm \hbar\omega$ vor das ϑ -Integral ziehen und die Integrationsgrenzen durch $\pm \infty$ ersetzen. Das ist erlaubt für Zeiten t , für die $(\text{grad}_{\mathfrak{k}} E q \pm \hbar\omega) t > \hbar$ gilt. Da andererseits die Diracsche Störungsrechnung erster Ordnung benutzt wurde, also für den Energieaustausch nur die *begrenzte Zeit* $t_{\text{Stoß}}$ zur Verfügung steht, müssen wir fordern (ζ = Fermische Grenzenergie)

$$(\text{grad}_{\mathfrak{k}} E q \pm \hbar\omega) t_{\text{Stoß}} \approx \zeta \cdot \frac{q}{k} t_{\text{Stoß}} > \hbar. \quad (9)$$

Wir wollen (9) gegenüberstellen die Ungleichung

$$\hbar\omega t_{\text{Stoß}} > \hbar, \quad (10)$$

die über die *Erfüllung des Energiesatzes* bzw. das Auftreten von *Doppelstoßprozessen* entscheidet**, und die bei hohen Temperaturen für die Vernachlässigbarkeit der Stoßprozesse zweiter Ordnung maßgebende

* Bei kugelsymmetrischen Problemen entartet das Tensorellipsoid des Tensors $\mathfrak{T}_{(\mathfrak{k})}$ zu einem Rotationsellipsoid; $\sqrt{\det \mathfrak{T}_{(\mathfrak{k})}}$ läßt sich dann als ein Vielfaches der Bindungsenergie des Elektrons an das Gitter deuten⁴.

** (10) ist im Falle hoher Temperaturen nicht erfüllt.

⁵ Vgl. JONES, H.: Handbuch der Physik, Bd. XIX, Sect. 10, 13, 14 (1956).

Bedingung⁶

$$\zeta t_{\text{Stoß}} > \hbar. \quad (11)$$

(11) läßt sich verstehen, indem man beachtet, daß eine Energieunschärfe ΔE bei einem Stoß Elektron-kurzwelliges Schallquant für die übertragene Wellenzahl nur eine relative Unsicherheit der Größenordnung $\Delta E/\zeta$ bedeutet.

Der Vergleich von (9) mit (11) zeigt, daß die Elektronenverteilung unter der Wirkung der Stoßprozesse *erster* Ordnung genau dann stationär ist, wenn die Wirkung der Stoßprozesse *zweiter* Ordnung vernachlässigbar ist.

Es folgt jetzt aus (8)

$$\text{grad}_{\mathbf{f}} \cdot \dot{\mathbf{f}} = \frac{\pi a^3}{(2\pi)^3 M \text{grad } E} \int_0^{q_0} \int_0^{2\pi} \frac{q}{\omega_q} (q \mathfrak{T} q) \left\{ f^+ (1-f) (N_q + 1) - \right. \\ \left. - f (1-f^+) N_q + f^- (1-f) N_q - f (1-f^-) (N_q + 1) \right\} d\varphi dq \quad (12)$$

mit $f^\pm = f_{(\mathbf{f} \pm \mathbf{q})}$ bei $E_{(\mathbf{f} \pm \mathbf{q})} = E_{(\mathbf{f})} \pm \hbar\omega$.

Ohne äußeres Feld verschwinden beide Seiten von (12). Wir haben die Fermi-Verteilung $f = f_0 = 1/e^{\eta} + 1$. Für äußere Felder, durch die die Elektronen zwischen zwei Stößen nur einen gegen ihre Eigenenergie ζ kleinen Zuwachs an kinetischer Energie erhalten, machen wir daher den Ansatz

$$f_{(\mathbf{f})} - f_0(\mathbf{f}) = \varphi_{(\mathbf{f})} \quad \text{mit} \quad \varphi_{(\mathbf{f})} \ll f_0(\mathbf{f}) \quad (13)$$

und gewinnen durch Vernachlässigung der in $\varphi_{(\mathbf{f})}$ quadratischen Glieder eine sowohl in der äußeren Störung als auch in $\varphi_{(\mathbf{f})}$ lineare Integralgleichung für $\varphi_{(\mathbf{f})}$. Das heißt, wir erhalten jetzt eine dem äußeren Felde proportionale Verschiebung der Elektronenverteilung* und schreiben demgemäß

$$-\varphi_{(\mathbf{f})} = \frac{\partial f_0}{\partial k_x} \dot{k}_x \tau_x + \frac{\partial f_0}{\partial k_y} \dot{k}_y \tau_y + \frac{\partial f_0}{\partial k_z} \dot{k}_z \tau_z = \hbar \frac{df_0}{dE} (\dot{\mathbf{f}}, \mathbf{l}). \quad (14)$$

Da $k_i (\partial f_0 / \partial k_i)$ die Verschiebung der Elektronenverteilung durch die i -te Komponente des äußeren Feldes ist, sind die hier eingeführten τ_i *partielle Abklingzeiten* für die drei Koordinatenrichtungen. Die Einführung der $l_i = (\partial E / \hbar \partial k_i) \tau_i = v_i \tau_i$, also von Komponenten einer *freien Weglänge*, bedeutet eine Vereinfachung der Schreibweise.

* Diese Proportionalität wird uns später das Ohmsche Gesetz liefern. Die Rechtfertigung für die Vernachlässigung der in φ quadratischen Glieder liegt daher letzten Endes in der experimentellen Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes.

⁶ Vgl. WIERINGEN, J.S. VAN: Proc. Phys. Soc. Lond. A **67**, 206 (1954).

Wir erhalten, da \mathfrak{k} beliebig wählbar sein soll, mit $N_q = 1/e^x - 1$ ($x = \hbar\omega/kT$) und $\omega = uq$

$$\left. \begin{aligned} \frac{df_0}{d\eta} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_i} &= \frac{a^3}{8\pi^2 M \text{ grad } E u} \int_0^{q_0} \int_0^{2\pi} (q \mathfrak{T}(q)) N_q (N_q + 1) \times \\ &\times \{ (l_i^+ - l_i) (f_0 - f_0^+) + (l_i^- - l_i) (f_0^- - f_0) \} d\varphi dq \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

mit $l_i^\pm = l_i(\mathfrak{k} \pm q)$ bei $E(\mathfrak{k} \pm q) = E(\mathfrak{k}) \pm \hbar\omega$.

Wegen (14) ist nun zur Bestimmung der Verschiebung $\varphi_{(k)}$ und der elektrischen Leitfähigkeit nur die Kenntnis der freien Weglänge in der Richtung des äußeren Feldes notwendig. Das heißt, legen wir speziell die i -te Richtung unseres Koordinatensystems in die Feldrichtung, so genügt es, nur die zugehörige Komponente l_i zu betrachten und entsprechend auch nur die i -te der Gln. (15) zu lösen.

Mit $\omega = \omega_{(q)}$ bedeutet die Integration über den Winkel φ eine Mittelung auf der Energiefläche $E \pm \hbar\omega$, die sich nur auf die Größen $(q \mathfrak{T}_{(q)} q)$, l_i^+ und l_i^- bezieht. Dabei wollen wir annehmen, daß wir in Produkten dieser Größen die Faktoren unabhängig voneinander mitteln dürfen*. Wir setzen zunächst

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (q \mathfrak{T}_{(q)} q) d\varphi = q^2 T_{(q)} \quad (16)$$

und definieren einen Operator \mathcal{A} durch

$$\overline{l_i^+} - l_i(\mathfrak{k}^+) \equiv -\frac{q^2}{q_0^2} [\mathcal{A} l_i(\mathfrak{k})]_{E+\hbar\omega}; \quad \overline{l_i^-} - l_i(\mathfrak{k}^-) \equiv -\frac{q^2}{q_0^2} [\mathcal{A} l_i(\mathfrak{k})]_{E-\hbar\omega}. \quad (17)$$

Dabei ist \mathfrak{k}^\pm die Wellenzahl am Schnittpunkt von $\text{grad}_{\mathfrak{k}} E$ mit der Energiefläche $E \pm \hbar\omega$.

Zur Bestimmung von \mathcal{A} führen wir an jeder Stelle des \mathfrak{k} -Raumes ein orthogonales Koordinatensystem k_1, k_2, k_3 so ein, daß k_1 die Richtung $\text{grad}_{\mathfrak{k}} E$ hat. Es gilt dann in der niedrigsten (nicht verschwindenden) Näherung der Taylor-Entwicklung nach q mit einer beliebigen Funktion $F_{(t)}$

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (F_{(\mathfrak{k}+q)} - F_{(\mathfrak{k}-q)}) d\varphi \\ = -\frac{q^2}{2} \left[\sin^2 \vartheta_0 \left\{ \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2} \frac{\partial}{\partial k_1} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial k_2^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial k_3^2} \right\} F_{(t)} \right]_{E \pm \hbar\omega} \\ \mathcal{A} = \frac{q_0^2}{2} \sin^2 \vartheta_0 \left\{ \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2} \frac{\partial}{\partial k_1} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial k_2^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial k_3^2} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

* Obwohl das nicht überall exakt ist, bleibt die mathematische Struktur unserer Gleichungen ungeändert: die auftretenden Mittelwerte sind in jedem Falle proportional q^2 .

$\vartheta_0 = \angle(\mathbf{q}, \text{grad}_{\mathbf{f}} E) \approx \pi/2$. κ_1, κ_2 sind die Hauptkrümmungen der Energiefläche.

III. Energie- und Winkelabhängigkeit der freien Weglänge

Um die Integralgleichung (15) lösen zu können, wollen wir jetzt Eigenschaften eines einzelnen Elektrons der Wellenzahl \mathbf{f} unterscheiden von Größen, die der Verteilung der Elektronen auf die Energien zugehören.

Die Fermi-Verteilung und die mit ihr zusammenhängenden Eigenschaften ändern sich wesentlich nur in einem Bereich von wenigen kT (bei $E = \zeta$). Die Änderung der übrigen, dem einzelnen Elektron zugehörigen Eigenschaften dagegen ist nicht auf ein solch schmales Gebiet beschränkt. Diese Eigenschaften ändern sich viel langsamer und gleichmäßiger im ganzen \mathbf{f} -Raum. Dabei hat das Verhältnis der relativen Änderung der Elektroneneigenschaften zur relativen Änderung der Fermi-Verteilung die Größenordnung kT/ζ .

Aus diesem Grunde können wir die Größen $v_i = \partial E / \hbar \partial k_i$, $\text{grad}_{\mathbf{f}} E$ und $T_{(\mathbf{f})}$ als langsam veränderlich gegen $df_0/d\eta$ ansehen und in der Integralgleichung (15) durch ihre Werte auf der Energiefläche $E = \zeta$ ersetzen. Die freie Weglänge dagegen hängt sowohl von den Elektroneneigenschaften als auch von der Fermi-Verteilung ab, von der letzteren vor allem deshalb, weil für den Sprung eines Elektrons in einen Nachbarzustand die Besetzung dieses Zustandes wesentlich ist.

Da die Abhängigkeit von der Fermi-Verteilung aber eine Abhängigkeit von der Energie allein ist, machen wir den Ansatz

$$l_i = \sum_{\nu} c_{i\nu}(\mathbf{f}) l_{\nu}(\eta), \quad (19)$$

wo die $l_{\nu}(\eta)$ den von der Fermi-Verteilung abhängigen Teil von l_i enthalten sollen. Insbesondere gilt dabei $\mathcal{A}l_i = \sum_{\nu} l_{\nu}(\eta) \mathcal{A}c_{i\nu}(\mathbf{f})$, denn wir haben den Operator \mathcal{A} durch einen Mittelwert auf einer Energiefläche definiert.

Wir erhalten aus (15) unter Einführung von $y = \Theta/T$

$$\left\{ \begin{aligned} \left| \frac{df_0}{d\eta} \right| 2A_{i(\mathbf{f})} y^5 &= \sum_{\nu} \mathcal{A}c_{i\nu}(\mathbf{f}) \int_0^y \frac{x^4}{4 \sin^2 \frac{x}{2}} [l_{\nu}^+(f_0 - f_0^+) + l_{\nu}^-(f_0^- - f_0)] dx + \\ &+ y^2 \sum_{\nu} c_{i\nu}(\mathbf{f}) \int_0^y \frac{x^2}{4 \sin^2 \frac{x}{2}} [(l_{\nu} - l_{\nu}^+)(f_0 - f_0^+) + (l_{\nu} - l_{\nu}^-)(f_0^- - f_0)] dx \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

mit der Abkürzung

$$A_{i(\mathbf{f})} = \left[\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_i} \frac{2\pi M \text{grad } Eu}{q_0^3 a^3 T_{(\mathbf{f})}} \right]_{E=\zeta} = \left[\frac{v_i v M \hbar u}{3\pi T_{(\mathbf{f})}} \right]_{E=\zeta}. \quad (21)$$

(20) ist eine Integralgleichung für die Energieabhängigkeit der freien Weglänge. Die Winkelabhängigkeit der freien Weglänge steckt in den Parametern $A_{i(\mathfrak{k})}$ und den noch unbestimmten Koeffizienten $c_{i\nu(\mathfrak{k})}$ bzw. $\Lambda c_{i\nu(\mathfrak{k})}$.

Obwohl wir bei der Aufstellung von (20) $T_{(\mathfrak{k})}$ und $\Lambda c_{\nu(\mathfrak{k})}$ vor das Integral über q gezogen haben, also $T_{(\mathfrak{k})}$ und den Operator Λ als von q unabhängig betrachtet und damit eine für kleine q gültige Näherung benutzt haben, wollen wir (20) doch im ganzen Temperaturbereich lösen. Wir erhalten solange auch bei hohen Temperaturen die richtige Elektronenverteilung, als wir die Abweichungen von den Näherungsformeln (16), (18) durch eine Temperaturabhängigkeit von $T_{(\mathfrak{k})}$ und Λ erfassen können*.

Da wir eine geschlossene Form der l_ν nicht von vornherein erwarten dürfen, wollen wir sie in Potenzreihen nach einer den allgemeinen Eigenschaften der Lösung von (20) angepaßten Funktion von η entwickeln.

Spalten wir zunächst die l_ν in eine gerade und eine ungerade Funktion von η auf, so stellen wir fest, daß die ungeraden Anteile die (20) entsprechende homogene Integralgleichung lösen. Wegen der Eindeutigkeit der Verschiebung der Elektronenverteilung müssen so die l_ν gerade Funktionen von η sein. Betrachten wir (20) andererseits im Komplexen, so folgt entsprechend, die l_ν müssen mit $\eta = 2\pi i$ periodische Funktionen sein. Obwohl diesem komplexen Bereich der Energie keine physikalische Bedeutung zukommt, werden wir die Periodizitätseigenschaft bei unserem Lösungsansatz zu berücksichtigen haben, denn die Konvergenz einer Entwicklung wird wesentlich durch ihr analytisches Verhalten bestimmt.

Wir suchen also jetzt für die l_ν Potenzreihenentwicklungen nach einer geraden, hyperbolischen Funktion mit dem Argument η , bzw. nach dem Quadrat einer hyperbolischen Funktion mit dem Argument $\eta/2$.

Die naheliegendste Entwicklung ist daher zunächst die Entwicklung nach Potenzen von $\mathfrak{S}\sin^2 \eta/2$ (Fourier-Reihe). $\mathfrak{S}\sin^2 \eta/2$ steigt aber einmal für große η wie die Exponentialfunktion an, während wir außerhalb der Fermi-Verteilung keine solchen wesentlichen Änderungen der freien Weglänge mehr erwarten, und zum anderen lassen sich die Ausdrücke $f_0 - f_0^+$, $f_0^- - f_0$ nicht überall konvergent in eine Fourier-Reihe entwickeln.

Unter den nach diesen Betrachtungen noch möglichen Entwicklungsfunktionen $\mathfrak{T}\tan^2 \eta/2$ und $1/(\mathfrak{C}\mathfrak{p}^2 \eta/2)$ (bzw. $\mathfrak{T}\tan^2 \eta/2 + \text{const}$) wählen wir jetzt den hyperbolischen Tangens. Die Entwicklung nach $1/(\mathfrak{C}\mathfrak{p}^2 \eta/2)$ bedeutet eine Entwicklung um den Punkt $\eta = \infty$ und setzt damit voraus, daß l an dieser Stelle analytisch ist. Die Entwicklung nach $\mathfrak{T}\tan^2 \eta/2$ dagegen ist eine Entwicklung um den Punkt $\eta = 0$, also eine Entwicklung in dem für die elektrische Leitfähigkeit wichtigen Abfallgebiet der Fermi-Verteilung.

* Vgl. S. 134, Anmerkung **.

Wir machen also den Ansatz

$$l_\nu = \sum_{\lambda=0}^{\infty} l_{\nu\lambda} \mathfrak{Tan}^{2\lambda} \frac{\eta}{2}. \quad (22)$$

Als Beispiel einer Entwicklung nach Potenzen von $\mathfrak{Tan}^2 \eta/2$ sei für den späteren Gebrauch die Entwicklung der Potenzen von η angegeben, die in dem Streifen $-\pi < \text{Im } \eta < +\pi$ der komplexen Zahlenebene konvergiert (während die umgekehrte Entwicklung von $\mathfrak{Tan}^2 \eta/2$ nach Potenzen von η nur für $|\eta| < \pi$ konvergiert).

$$\frac{\eta^\mu}{\mu!} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \alpha_\nu^\mu \mathfrak{Tan}^{2\nu+\mu} \frac{\eta}{2} \quad \text{mit} \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_\nu^0 = \delta_{0\nu} \\ \frac{2\nu+\mu}{2} \alpha_\nu^\mu = \frac{2\nu+\mu-2}{2} \alpha_{\nu-1}^\mu + \alpha_\nu^{\mu-1} \end{array} \right\} \quad (23)$$

Versuchen wir zunächst, zur Lösung der Integralgleichung (20) den allgemeinen Ansatz (19) zu der Aufspaltung $l_i = c_{i0(\mathfrak{t})} l_{0(\eta)}^K$ ($c_{i\nu(\mathfrak{t})} = 0$ für $\nu \geq 1$) zu vereinfachen, so erhalten wir

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{df_0}{d\eta} \left| 2A_{i(\mathfrak{t})} y^5 = \lambda c_{i0(\mathfrak{t})} \int_0^y \frac{x^4}{4 \mathfrak{S} \sin^2 \frac{x}{2}} [l_0^{K+}(f_0 - f_0^+) + l_0^{K-}(f_0 - f_0) dx + \right. \\ \left. + y^2 c_{i0(\mathfrak{t})} \int_0^y \frac{x^2}{4 \mathfrak{S} \sin^2 \frac{x}{2}} [(l_0^{K+} - l_0^{K-})(f_0 - f_0^+) + (l_0^{K-} - l_0^{K-})(f_0 - f_0)] dx \right. \end{array} \right\} \quad (24)$$

(24) ist natürlich nur für $\lambda c_{i0(\mathfrak{t})} = \lambda c_{i0(\mathfrak{t})} = \lambda_1 A_{i(\mathfrak{t})}$, bzw. $\lambda A_{i(\mathfrak{t})} = \lambda A_{i(\mathfrak{t})}$ sinnvoll. Diese Bedingung ist gerade im kugelsymmetrischen Fall erfüllt*.

Indem wir alle in (24) auftretenden Funktionen von η unter Benutzung von

$$\left. \begin{array}{l} \mathfrak{O} \mathfrak{D}^2 \frac{\eta}{2} \left\{ \mathfrak{Tan}^{2\nu} \frac{\eta}{2} (f_0 - f_0^+) + \mathfrak{Tan}^{2\nu} \frac{\eta}{2} (f_0 - f_0) \right\} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} g_{\nu\lambda}(x) \mathfrak{Tan}^{2\lambda} \frac{\eta}{2} \\ g_{\nu\lambda} = g_{\lambda\nu} = \sum_{\varrho=0}^{2\lambda, 2\nu} (-1)^\varrho \frac{(2\lambda + 2\nu - \varrho)!}{(2\lambda - \varrho)! (2\nu - \varrho)! \varrho!} \left(\mathfrak{Tan} \frac{x}{2} \right)^{2\lambda + 2\nu - 2\varrho + 1} \\ \left(\frac{2\nu+2}{2} \right) g_{\nu+1\lambda} - 2 \left(\frac{2\nu+1}{2} \right) g_{\nu\lambda} + \left(\frac{2\nu}{2} \right) g_{\nu-1\lambda} \\ = \left(\frac{2\lambda+2}{2} \right) g_{\nu\lambda+1} - 2 \left(\frac{2\lambda+1}{2} \right) g_{\nu\lambda} + \left(\frac{2\lambda}{2} \right) g_{\nu\lambda-1} \end{array} \right\} \quad (25)$$

* Im kugelsymmetrischen Fall gilt $A_{i(\mathfrak{t})} = (k_i/k) \times (\text{Funktion von } E)$

$$A \frac{k_i}{k} = \frac{q_0^2}{2k_\zeta^2} \cdot \frac{k_i}{k} \quad \text{oder} \quad \lambda = \frac{q_0^2}{2k_\zeta^2} \quad \text{für alle } q. \quad (A.1)$$

Insbesondere folgt $\lambda = 1/\sqrt[3]{2} = 0,7937$ für die Alkalimetalle (ein Leitungselektron pro Atom).

nach Potenzen von $\tan^2 \eta/2$ entwickeln und anschließend einen Koeffizientenvergleich durchführen, erhalten wir für die Koeffizienten $l_{0\lambda}^K$ aus (22) das unendliche Gleichungssystem

$$\lambda_1 y^5 \frac{\delta_{\nu 0}}{2 \cdot 4!} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} l_{0\lambda}^K L_{\nu\lambda}^4 + \frac{2!}{4!} \frac{y^2}{\lambda} \left\{ \sum_{\lambda=0}^{\nu} l_{0\lambda}^K L_{\nu}^2 - \sum_{\lambda=0}^{\infty} l_{0\lambda}^K L_{\nu\lambda}^2 \right\}. \quad (26)$$

($\nu = 0, 1, \dots$) mit der Abkürzung

$$L_{\lambda\nu}^{\mu} = L_{\nu\lambda}^{\mu} = \int_0^y \frac{x^{\mu}}{\mu!} \frac{g_{\nu\lambda}(x)}{4 \sin^2 \frac{x}{2}} dx. \quad (27)$$

Im Falle tiefer Temperaturen läßt sich die Integrationsgrenze der $L_{\nu\lambda}^{\mu}$ durch ∞ ersetzen, es bietet sich eine Entwicklung der $l_{0\lambda}^K$ nach Potenzen von λ/y^2 an. Betrachten wir (26) andererseits bei hohen Temperaturen ($y \ll 1$), so zeigt es sich, daß l_0^K bei $y=0$ eine wesentliche Singularität besitzt. In der Laurent-Reihe von l_0^K kommen beliebig hohe Potenzen von $1/y^2$ vor*.

Diese beiden Ergebnisse legen es nahe, das Entwicklungsverfahren bei tiefen Temperaturen zu verallgemeinern, also statt der Parameter λ und y in (24) λ/y^2 und y als neue Parameter aufzufassen und zur Lösung der im kugelsymmetrischen Fall gültigen Gl. (24) die Entwicklung

$$l_0^K = \lambda_1 y^5 B_{(y)} \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(\frac{4!}{2!} \frac{\lambda}{y^2} \right)^{\nu} l_{\nu} \quad (28)$$

zu versuchen. $B_{(y)}$ haben wir für eine spätere Vereinfachung abgespalten. Wir erhalten aus (24) durch Vergleich der Koeffizienten der Potenzen von λ/y^2

$$\int_0^y \frac{x^2}{2! 4 \sin^2 \frac{x}{2}} [(l_0 - l_0^+) (f_0 - f_0^+) + (l_0 - l_0^-) (f_0^- - f_0)] dx = 0 \quad (29)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{4!}{4 \sin^2 \frac{\eta}{2}} \frac{\delta_{\nu 0}}{2} &= B_{(y)} \left\{ \int_0^y \frac{x^4}{4!} \frac{1}{4 \sin^2 \frac{x}{2}} [l_{\nu}^+ (f_0 - f_0^+) + l_{\nu}^- (f_0^- - f_0)] dx + \right. \\ &\left. + \int_0^y \frac{x^2}{2!} \frac{1}{4 \sin^2 \frac{x}{2}} [(l_{\nu+1} - l_{\nu+1}^+) (f_0 - f_0^+) + (l_{\nu+1} - l_{\nu+1}^-) (f_0^- - f_0)] dx \right\} \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

($\nu = 0, 1, \dots$). Da dieses im kugelsymmetrischen Fall gewonnene Gleichungssystem für die l_{ν} den Operator \mathcal{A} (bzw. den Eigenwert λ) und die

* Das bedeutet, daß wir der Temperatur $T = \infty$ keine freie Weglänge mehr zuordnen können.

spezielle Form der Energieflächen nicht mehr enthält, können wir seine Gültigkeit auch für den Fall anisotroper Energieflächen fordern. Wir identifizieren dazu die l_ν der Potenzreihenentwicklung (28) mit den l_ν des Ansatzes (19) und können dann (20) erfüllen, indem wir die $c_{i\mathbf{0}}(\mathbf{k})$ so wählen, daß

$$A c_{i\mathbf{0}}(\mathbf{k}) = A_{i(\mathbf{k})} B_{(y)} y^5; \quad 2! y^2 c_{i\nu}(\mathbf{k}) = 4! A c_{i\nu-1}(\mathbf{k}) \quad (31)$$

gilt. Das gibt uns statt (19) jetzt

$$l_i = \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(\frac{4!}{2!} \frac{A}{y^2} \right)^\nu c_{i\mathbf{0}}(\mathbf{k}) l_{\nu(\eta)}. \quad (32)$$

$c_{i\nu}(\mathbf{k})$ entsteht also durch ν -fache Anwendung des Operators A auf $c_{i\mathbf{0}}(\mathbf{k})$. Das heißt, der Fall der Kugelsymmetrie ist vor den anderen dadurch ausgezeichnet, daß $c_{i\mathbf{0}}(\mathbf{k})$ Eigenfunktion zum Operator A ist und damit alle $c_{i\nu}(\mathbf{k})$ die gleiche Abhängigkeit von \mathbf{k} besitzen.

IV. Der elektrische Strom im Kristall

Zur Bestimmung der elektrischen Strömdichte im Kristall haben wir zunächst über das Produkt $e\mathbf{v}$ aller Elektronen zu summieren. Da jedoch der elektrische Strom im ungestörten Fall verschwindet, leistet nur die Verschiebung $q_{(\mathbf{k})}$ einen Beitrag zum Gesamtstrom. Gemäß (15) ist daher \mathfrak{S} mit \mathfrak{F} durch einen Leitfähigkeitstensor σ_{ij} verknüpft.

$$I_i = \sum_j \sigma_{ij} E_j \quad \sigma_{ij} = \frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int v_i l_j \left| \frac{df_0}{dE} \right| d^3\mathbf{k}. \quad (33)$$

Die Hauptachsen dieses Tensors müssen aus Symmetriegründen mit den Achsen der Gitterzellen zusammenfallen. Insbesondere kann im Falle kubischer Gitter keine dieser Richtungen ausgezeichnet sein, so daß σ richtungsunabhängig wird.

Unter Einführung von Polarkoordinaten in Richtung $\text{grad}_{\mathbf{k}} E$ und mit (32) erhalten wir

$$\sigma_{ij} = \frac{2e^2}{(2\pi)^3} \frac{1}{\hbar} \sum_{\nu=0}^{\infty} \int \frac{v_i}{v} \left(\frac{4!}{2!} \frac{A}{y^2} \right)^\nu c_{i\mathbf{0}}(\mathbf{k}) d^2\mathbf{v} \int l_{\nu(\eta)} \left| \frac{df_0}{d\eta} \right| d\eta. \quad (34)$$

Es wird uns also wesentlich darauf ankommen, die Größen

$$\int l_{\nu(\eta)} \left| \frac{df_0}{d\eta} \right| d\eta = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{l_{\nu\lambda}}{2\lambda+1} \quad (35)$$

zu bestimmen. In den Integralen auf den Energieflächen andererseits können wir A unter Benutzung der Definition (17) und durch Vertauschung der Integrationsreihenfolge gemäß

$$\int a_{(\mathbf{k})} A b_{(\mathbf{k})} d^2\mathbf{v} = \int b_{(\mathbf{k})} A a_{(\mathbf{k})} d^2\mathbf{v} \quad (36)$$

überwälzen. Das hat den Vorteil, daß wir jetzt den Operator \mathcal{A} auf die uns bekannte Größe v_i/v anzuwenden haben*. Es gilt

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{A} \frac{v_i}{v} &= \frac{q_0^2}{2} (\kappa_1 \cos^2 \varphi + \kappa_2 \sin^2 \varphi)^2 \frac{v_i}{v} = \lambda_{(t)} \frac{v_i}{v} \\ \lambda_{(t)} &= \frac{q_0^2}{2} \left[\left(\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\kappa_1 - \kappa_2}{2} \right)^2 \right] \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

und wir haben mit (21) und (31) in der Näherung, in der wir $\lambda_{(t)}$ bei der Anwendung des Operators \mathcal{A} als langsam veränderlich neben v_i/v und $A_{i(t)}$ betrachten können**

$$\sigma_{ij} = \frac{2e^2 M u}{(2\pi)^3 3\pi} B_{(y)} y^5 \sum_{\nu=0}^{\infty} \int \left(\frac{4!}{2!} \frac{\lambda_{(t)}}{y^2} \right)^{\nu} \frac{v_i v_j}{\lambda_{(t)} T_{(t)}} d^2 \vartheta \int l_{\nu} \left| \frac{df_0}{d\eta} \right| d\eta. \quad (38)$$

V. Die Bestimmung der niedrigsten Näherungen

Wir wollen nun versuchen, das Integralgleichungssystem (29), (30) sukzessive zu lösen. Aus (29) erhalten wir zunächst $l_0 = \text{const.}$ Die Integration von (30) ergibt andererseits

$$B_{(y)} \int_0^y \frac{x^4}{4! 4 \sin^2 \frac{\kappa}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} l_{\nu} (f_0 - f_0^*) d\eta dx = \frac{2}{4!} \delta_{\nu 0}, \quad (39)$$

also

$$B_{(y)} l_0 = \frac{1}{\int_0^y \frac{x^5}{(e^x - 1)^2} dx} = \frac{1}{J_5}. \quad (40)$$

Die Bloch-Grüneisensche Interpolationsformel $\sigma \sim y^5/J_5$ entspricht also der nullten Näherung der Entwicklung (34) bzw. (38). Sie ist damit zunächst bei sehr tiefen Temperaturen gültig.

* Um \mathcal{A} auf $c_{i0(t)}$ anwenden zu können, müßten wir vor allem $T_{(t)}$ kennen. Mit der groben Näherung, daß sich an den Stellen des Wellenzahlraumes, an denen sich $E_{(t)}$ mit \mathbf{k} wenig ändert, auch $u_{\mathbf{k}}$ wenig ändert, erhalten wir $\mathcal{A} c_{i0(t)} = \lambda c_{i0(t)}$ mit dem $\lambda_{(t)}$ aus (37).

** Die hier durchgeführte Näherung für \mathcal{A} entspricht der in Gl. (18) enthaltenen Näherung für kleine q . Andererseits gilt im kugelsymmetrischen Fall für alle q

$$\mathcal{A} \frac{v_i}{v} = \frac{q_0^2}{2k_c^2} \cdot \frac{v_i}{v} = \frac{q_0^2}{2} \left(\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2} \right)^2 \frac{v_i}{v} \quad (\text{A.2})$$

[vgl. auch (A.1)]. Das heißt, da für Übergänge großer q die Anisotropie der Energieflächen keine Rolle mehr spielen kann, wir gewinnen bei der Anwendung von \mathcal{A} auf v_i/v sowohl für kleine als auch für große q ein von q unabhängiges Ergebnis. Wir können beide Fälle in guter Näherung zusammenfassen, indem wir den Operator \mathcal{A} temperaturabhängig annehmen.

Wir können noch $l_0 \equiv 1$ erreichen, indem wir jetzt $B_{(y)} = 1/J_5$ setzen. Die unter Benutzung von (22) und (25) durchzuführende Entwicklung der in (30) auftretenden Funktionen nach Potenzen von $\mathfrak{T} \alpha n^2 \eta/2$ ergibt dann durch Koeffizientenvergleich

$$(\nu = 0) \quad L_{\kappa 0}^4 + \sum_{\lambda=1}^{\infty} l_{1\lambda} L_{\kappa-\lambda 0}^2 - \sum_{\lambda=1}^{\infty} l_{1\lambda} L_{\kappa\lambda}^2 = \frac{1}{2 \cdot 4!} J_5 \delta_{\kappa 0}, \quad (41)$$

$$(\nu > 0) \quad \sum_{\lambda=0}^{\infty} l_{\nu\lambda} L_{\kappa\lambda}^4 + \sum_{\lambda=1}^{\infty} l_{\nu+1\lambda} L_{\kappa-\lambda 0}^2 - \sum_{\lambda=1}^{\infty} l_{\nu+1\lambda} L_{\kappa\lambda}^2 = 0 \quad (42)$$

($\kappa = 0, 1, \dots$). Das heißt, wir haben für die Koeffizienten $l_{\nu\lambda}$ der Entwicklung (22) unendliche lineare Gleichungssysteme gewonnen, die sich nur im inhomogenen Teil unterscheiden.

Im Falle *tiefer Temperaturen* hat das Gleichungssystem (41) in Matrixschreibweise das folgende Aussehen

$$\begin{pmatrix} 1,0045 & -0,6931 & -0,5454 & -0,4598 & -0,4024 & -0,3604 \\ 0,9015 & +0,8863 & -0,1477 & -0,1348 & -0,1249 & -0,1169 \\ 0,8321 & +0,5454 & +0,9848 & -0,0664 & -0,0649 & -0,0630 \\ 0,7800 & +0,4106 & +0,6267 & +1,0150 & -0,0373 & -0,0389 \\ 0,7385 & +0,3349 & +0,4806 & +0,6548 & +1,0284 & -0,0251 \\ 0,7042 & +0,2855 & +0,3968 & +0,5066 & +0,6680 & +1,0354 \\ 0,6751 & +0,2503 & +0,3412 & +0,4209 & +0,5193 & +0,6753 \\ 0,6498 & +0,2237 & +0,3010 & +0,3637 & +0,4331 & +0,5266 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ l_{11} \\ l_{12} \\ l_{13} \\ l_{14} \\ l_{15} \\ l_{16} \\ l_{17} \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{J_5}{2 \cdot 4!} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \dots \end{pmatrix} \quad (43)$$

Unter Nichtberücksichtigung der ersten Zeile ($\kappa = 0$) haben wir also genähert Dreiecksform für unser Koeffizientensystem erhalten. Das heißt, wir können hoffen, durch Abbrechen des unendlichen Gleichungssystems bei $n+1$ Gleichungen und $n+1$ Unbekannten eine brauchbare Näherung für die $l_{\nu\lambda}$ zu gewinnen. Dabei wollen wir auch $J_5 - J_5^{(n)}$ zunächst als Unbekannte auffassen. Die Abweichungen des Näherungswertes $J_5^{(n)}$ von dem bekannten Wert $J_5^{(\infty)} = \sum 1/\lambda^5 = 1,036928$ wird ein Maß für die Güte der Näherungen sein. Wir erhalten für $n = 2, 6, 10$ die drei ersten Spalten der Tabelle 1.

Die Forderung nach Konvergenz der $l_{1\lambda}$ mit dem Grad der Näherung, die zugleich über die Brauchbarkeit der Entwicklung nach Potenzen von $\mathfrak{T} \alpha n^2 \eta/2$ entscheidet, scheint offensichtlich erfüllt zu sein. Die Abweichungen von $J_5^{(n)}$ vom exakten Wert betragen 38, 22 und 17%.

Die Konvergenzfrage läßt sich durch eine allgemeine Überlegung klären. Wir lösen dazu (41) jetzt durch Iteration, indem wir $L_{\nu\lambda}^2 \ll L_{\nu-\lambda 0}^2$ benutzen und demgemäß

$$L_{\kappa 0}^4 + \sum_{\lambda=1}^{\infty} l_{1\lambda}^{(n)} L_{\kappa-\lambda 0}^2 - \sum_{\lambda=1}^{\infty} l_{1\lambda}^{(n-1)} L_{\kappa\lambda}^2 = 0; \quad l_{1\lambda}^{(0)} = 0 \quad (44)$$

Tabelle 1. Vergleich der nach verschiedenen Abbruchverfahren des Gleichungssystems (41) bestimmten Entwicklungskoeffizienten $l_{1\lambda}$ der freien Weglänge (bei tiefen Temperaturen)

Ansatz	$l_{1\lambda}=0$ für $\lambda>2$	$l_{1\lambda}=0$ für $\lambda>6$	$l_{1\lambda}=0$ für $\lambda>10$	$l_{1\lambda}$ $=l'_{1\lambda}-\frac{1}{9}\alpha_{\lambda-1}^2$	$l_{1\lambda}$ $=l''_{1\lambda}-\frac{1}{9}\alpha_{\lambda-1}^2-\frac{2}{2\lambda-3}0,095871$	
λ	$-l_{1\lambda}$				$-l''_{1\lambda}$	$-l_{1\lambda}$
1	1,0602	1,1288	1,1584	1,285 025	1,082 128	1,304 350
2	0,2578	0,2523	0,2515	0,260 862	-0,077 856	0,262 034
3	—	0,1686	0,1673	0,171 033	-0,006 091	0,171 404
4	—	0,1302	0,1289	0,130 833	-0,000 510	0,130 960
5	—	0,1073	0,1061	0,107 185	0,000 378	0,107 206
6	—	0,0918	0,0908	0,091 367	0,000 463	0,091 331
7	—	—	0,0796	0,079 944	0,000 378	0,079 877
8	—	—	0,0711	0,071 262	0,000 266	0,071 176
9	—	—	0,0644	0,064 415	0,000 161	0,064 317
10	—	—	0,0590	0,058 862	0,000 072	0,058 757
J_5	0,7520	0,8493	0,8868	1,018 815	—	1,039 474
Fehler	38%	22%	17%	1,8%	—	0,25%
l_{10}	0,8190	1,0748	1,1845	1,764 911	—	1,848 646
$\sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{l_{1\lambda}}{2\lambda+1}$	—	—	—	1,185 420	—	1,257 628

($\kappa = 1, 2, \dots$) setzen. Es folgt

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\lambda=1}^{\infty} l_{1\lambda}^{(1)} \tan^{2\lambda} \frac{\eta}{2} &= - \frac{\int_0^y \frac{x^4}{4! 4 \sin^2 \frac{x}{2}} \frac{\tan^2 \frac{x}{2} \tan^2 \frac{\eta}{2}}{1 - \tan^2 \frac{x}{2} \tan^2 \frac{\eta}{2}} dx}{\int_0^y \frac{x^2}{2! 4 \sin^2 \frac{x}{2}} \frac{\tan \frac{x}{2}}{1 - \tan^2 \frac{x}{2} \tan^2 \frac{\eta}{2}} dx} \sim \\ &\sim - \frac{1}{10} \frac{\eta^2}{2!} \quad \text{für große } \eta \text{ und } y = \infty, \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

also $l_{1\lambda}^{(1)} \sim -\alpha_{\lambda-1}^2/10$ für große λ gemäß (23), und entsprechend

$$l_{1\lambda}^{(n)} \sim - \sum_{\varrho=1}^n \left(\frac{1}{10} \right)^{\varrho} \alpha_{\lambda-1}^2; \quad l_{1\lambda}^{(\infty)} \sim - \frac{1}{9} \alpha_{\lambda-1}^2. \quad (46)$$

Damit haben wir die Konvergenz der einzelnen Koeffizienten gezeigt und zugleich eine allgemeinere Näherung gewonnen.

Mit dem Ansatz $l_{1\lambda} = l'_{1\lambda} - \alpha_{\lambda-1}^2/9$ können wir das numerische Lösungsverfahren neu durchführen und erhalten unter Verwendung der ersten elf Gln. (41) die vierte Spalte der Tabelle 1.

Der Fehler des kontrollierbaren Wertes J_5 ist dabei auf 1,8% gesunken.

Da die $l'_{1\lambda}$ in sehr guter Näherung proportional $1/2\lambda - 3$ sind, gehen wir mit dem Ansatz $l'_{1\lambda} = l''_{1\lambda} + 2\alpha/2\lambda - 3$ nochmals in das Gleichungssystem (41) ein und erhalten unter Hinzuziehung einer zwölften Gleichung

zur Bestimmung von α die fünfte und sechste Spalte von Tabelle 1. Für die Güte dieser Näherung spricht die außerordentliche Kleinheit der $l''_{1\lambda}$ (neben $l_{1\lambda}$ selbst) und der geringe Fehler in J_5 (0,25 %).

Wir gewinnen so bei tiefen Temperaturen in unserer Näherung einen dem kleinen Faktor $1/y^2$ proportionalen Zusatz zur freien Weglänge und zur elektrischen Leitfähigkeit.

Im Falle *hoher Temperaturen* entwickeln wir in (41) sowohl die Integrale $L_{\kappa\lambda}^\mu$ [unter Benutzung von (23)] als auch die Koeffizienten $l_{1\lambda}$ nach Potenzen von $\mathfrak{Tan}^2 y/2$

$$l_{1\lambda} = \sum_{\mu=0}^{\infty} l_{1\lambda\mu} \mathfrak{Tan}^{2\mu+2} \frac{y}{2}. \quad (47)$$

Dann erhalten wir durch Koeffizientenvergleich

$$\left. \begin{aligned} \frac{2}{2\sigma+4} \left[\frac{5}{2} \alpha_\sigma^5 \delta_{\kappa 0} - \alpha_{\sigma-\kappa}^4 \right] &= \sum_{\tau=0}^{\sigma-1} \alpha_\tau^2 \sum_{\lambda=1}^{\sigma-\tau} \frac{2}{2\lambda+2\tau+2} \times \\ &\times \left[l_{1\kappa-\lambda\sigma-\tau-\lambda} - \sum_{\varrho=0}^{2\kappa, 2\lambda} (-1)^\varrho \frac{(2\kappa+2\lambda-\varrho)!}{(2\kappa-\varrho)!(2\lambda-\varrho)!\varrho!} l_{1\kappa+\lambda-\varrho\sigma-\tau-\lambda} \right] \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

($\kappa, \sigma = 0, 1, \dots$) und es folgt

$$\left. \begin{aligned} l_{1\lambda 0} &= -\frac{2}{27} \frac{1}{\lambda} \quad \text{für } \lambda \geq 1 \\ l_{111} &= -\frac{121}{2430}; \quad l_{1\lambda 1} = -\frac{17}{405} \frac{1}{\lambda} \quad \text{für } \lambda \geq 2 \\ l_{112} &= -\frac{15326}{382725}; \quad l_{122} = -\frac{6451}{510300}; \quad l_{1\lambda 2} = -\frac{1226}{42525} \frac{1}{\lambda} \quad \text{für } \lambda \geq 3, \end{aligned} \right\} \quad (49)$$

$$\left. \begin{aligned} l_1 &= l_{10} - \left(\frac{2}{27} \mathfrak{Tan}^2 \frac{y}{2} + \frac{121}{2430} \mathfrak{Tan}^4 \frac{y}{2} + \frac{15326}{382725} \mathfrak{Tan}^6 \frac{y}{2} + \dots \right) \mathfrak{Tan}^2 \frac{\eta}{2} \\ &\quad - \left(\frac{2}{27} \mathfrak{Tan}^2 \frac{y}{2} + \frac{17}{405} \mathfrak{Tan}^4 \frac{y}{2} + \frac{6451}{255150} \mathfrak{Tan}^6 \frac{y}{2} + \dots \right) \frac{1}{2} \mathfrak{Tan}^4 \frac{\eta}{2} \\ &\quad - \left(\frac{2}{27} \mathfrak{Tan}^2 \frac{y}{2} + \frac{17}{405} \mathfrak{Tan}^4 \frac{y}{2} + \frac{1226}{42525} \mathfrak{Tan}^6 \frac{y}{2} + \dots \right) \frac{1}{3} \mathfrak{Tan}^6 \frac{\eta}{2} \\ &\quad \dots \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

Wie man durch Summation der Gln. (48) erkennen kann, streben dabei die Klammerausdrücke $\lambda l_{1\lambda}$ mit $\lambda \rightarrow \infty$ gegen

$$C_{(y)} = \frac{\mathfrak{Got} \frac{y}{2} \frac{y^5}{5!} - 2 \int_0^y \frac{x^5}{5!} \frac{dx}{\mathfrak{Sin}^2 \frac{x}{2}}}{3 \frac{y^4}{4!}}. \quad (51)$$

Wir haben so bei hohen Temperaturen im wesentlichen $l_1 \sim -\Sigma (1/\lambda) \times \times \text{Tan}^{2\lambda} \eta/2 = -2 \ln \mathfrak{C} \eta/2$. l_1 nimmt im Bereich großer η linear mit η ab.

Wir bestimmen noch l_{10} aus (39) und erhalten

$$l_{10} = 2C_{(y)} (1 - \ln 2) + \frac{11}{810} \text{Tan}^4 \frac{y}{2} + \frac{15383}{918540} \text{Tan}^6 \frac{y}{2} + \dots \quad (52)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} l_1 \left| \frac{df_0}{d\eta} \right| d\eta = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{l_{1\lambda}}{2\lambda+1} = \frac{8}{729} \text{Tan}^4 \frac{y}{2} + \frac{2192}{164025} \text{Tan}^6 \frac{y}{2} + \dots \quad (53)$$

Die Näherung $\nu=1$ im Ausdruck (32) für die freie Weglänge der Elektronen wird also bei hohen Temperaturen von y unabhängig und proportional $\Lambda c_{i0}(T)$. Im entsprechenden Ausdruck (38) für die elektrische Leitfähigkeit dagegen entspricht die Näherung $\nu=1$ nur einem Zusatz proportional y^2 , d.h., die Bloch-Grüneisensche Interpolationsformel bleibt auch bei hohen Temperaturen gültig.

Zur Vereinfachung des Rechenaufwandes wollen wir bei *mittleren Temperaturen* nur die fünf ersten $l_{1\lambda}$ durch Abbruch des Gleichungssystems (41) bestimmen*. Das allgemeine Verhalten von l_1 erhalten wir aus einer geeigneten Interpolation des Verhaltens bei hohen und tiefen Temperaturen. Benutzen wir unter der Annahme $l_{1\lambda}=0$ für $\lambda > 4$ die vier ersten Gln. (41) zur Bestimmung von l_{11}, \dots, l_{14} und Gl. (39) zur Bestimmung von l_{10} , so erhalten wir wegen der Dreiecksform von (41) günstige Näherungen für l_{10}, \dots, l_{13} . l_{14} dagegen enthält den Einfluß der sämtlichen übrigen $l_{1\lambda}$.

Tabelle 2. Die Temperaturabhängigkeit der Entwicklungskoeffizienten $l_{1\lambda}$ und der relativen Abweichung σ_1 der elektrischen Leitfähigkeit von der Bloch-Grüneisenschen Interpolationsformel

y	1	2	4	6	8	10
l_{10}	0,01031	0,04794	0,2620	0,6891	1,1204	1,3907
$-l_{11}$	0,01862	0,07812	0,3336	0,7554	1,0581	1,1928
$-l_{12}$	0,00920	0,02195	0,0725	0,1498	0,2080	0,2412
$-l_{13}$	0,00439	0,01961	0,0506	0,0923	0,1353	0,1512
$-l_{14}$	0,01009	0,06088	0,2596	0,5036	0,8219	1,0806
$\sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{l_{1\lambda}}{2\lambda+1}$	0,00052	0,00794	0,1002	0,3382	0,6154	0,8044
σ_1	0,0050	0,01890	0,0596	0,0895	0,0916	0,0766

Die in der letzten Zeile von Tabelle 2 enthaltenen Werte für

$$\sigma_1 = \frac{4!}{2!} \frac{\lambda}{y^2} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{l_{1\lambda}}{2\lambda+1} \quad (54)$$

* In bezug auf die Genauigkeit stehen wir damit zwischen der ersten und zweiten Spalte der Tabelle 1.

geben gemäß (38) die Abweichung der Näherung $\nu = 1$ von der Bloch-Grüneisenschen Interpolationsformel an, $\sigma \sim y^5/J_5(1 + \sigma_{1(y)})^7$. Die relative Abweichung ist am größten bei $y = 7$ und beträgt dort etwa 10%.

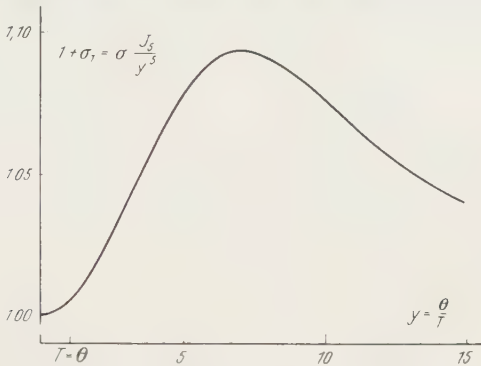


Fig. 1. Die relative Abweichung der elektrischen Leitfähigkeit von der Bloch-Grüneisenschen Interpolationsformel (für $\lambda = 0,7937$)

Für große η haben wir bei tiefen Temperaturen $l_1 \sim -\eta^2$, bei hohen Temperaturen $l_1 \sim -\eta$ erhalten. Das $(-\eta^2)$ -Gesetz entstand dadurch, daß wir in Gl. (45) die Integrationsgrenze der Integrale durch $y = \infty$ ersetzt haben. Bei mittleren Temperaturen dürfen wir diese Ersetzung nicht mehr durchführen, wir erwarten hier eine Darstellung der $l_{1\lambda}$ in der Form

$$l_{1\lambda} \sim d_\lambda = -D_{(y)} \frac{2}{2\lambda} \sum_{\varrho=0}^{\lambda-1} \frac{2}{2\varrho+1} \mathfrak{Tan}^{2\varrho+1} \frac{y}{2} \left\{ \begin{array}{l} \\ \text{(wegen } \alpha_{\lambda-1}^2 = \frac{2}{2\lambda} \sum_{\varrho=0}^{\lambda-1} \frac{2}{2\varrho+1} \text{)} \end{array} \right\} \quad (55)$$

(55) gibt aber nicht nur den richtigen Anschluß an den Fall tiefer Temperaturen, auch das $2 \ln \mathfrak{C} \mathfrak{O} \eta/2$ -Gesetz bei hohen Temperaturen wird richtig wiedergegeben. Darüber hinaus stimmt sowohl λd_λ mit $(\lambda+1)d_{\lambda+1}$ als auch $\lambda l_{1\lambda}$ mit $(\lambda+1)l_{1\lambda+1}$ in den ersten λ Potenzen von $\mathfrak{Tan}^2 y/2$ überein. λd_λ strebt mit $\lambda \rightarrow \infty$ gegen y [vgl. (23)], $\lambda l_{1\lambda}$ gegen $C_{(y)}$ mit $C_{(y)} \approx y/15$ für große y . Nun läßt sich $d_{(\eta,y)} = \sum d_\lambda \mathfrak{Tan}^{2\lambda} \eta/2$ als zweifaches Integral über $f_{0(\eta-y)} - f_{0(\eta+y)}$ darstellen. $d^2 d_{(\eta,y)} / d\eta^2$ gegen η aufgetragen stellt eine zu $\eta = 0$ symmetrische Mulde der Breite $2y$ dar. Das heißt, $d_{(\eta,y)}$ und $l_{1(\eta,y)}$ zeigen im wesentlichen parabolischen Abfall für $|\eta| < y$ (bzw. $|E - \zeta| < k\Theta$) und linearen Abfall für $|\eta| > y$ (bzw. $|E - \zeta| > k\Theta$).

⁷ Wir erhalten in dieser Näherung gute Übereinstimmung mit den von E. H. SONDHEIMER mittels des Variationsverfahrens von KOHLER gewonnenen Leitfähigkeitswerten. [Proc. Roy. Soc. Lond. A **203**, 75 (1950)].

Während die bisher durchgeführte Näherung $\nu = 1$ der Entwicklung nach λ/y^2 sowohl bei tiefen als auch bei hohen Temperaturen einen gegen die nullte Näherung kleinen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit gibt, ist das bei den *höheren Näherungen* nur noch bei tiefen Temperaturen der Fall.

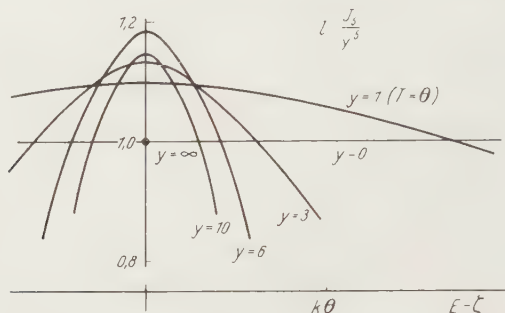


Fig. 2. Die reduzierte freie Weglänge $l \cdot J_0/y^5$ als Funktion der Energie im ganzen Temperaturbereich (für $\lambda = 0,7937$)

Zur Bestimmung der Näherung $\nu = 1$ bei hohen Temperaturen haben wir alle in (41) auftretenden Größen nach Potenzen von $\mathfrak{Tan}^2 y/2$ entwickelt, zur Bestimmung der Näherungen $\nu > 1$ entwickeln wir entsprechend alle in (42) auftretenden Größen nach Potenzen von $\mathfrak{Tan}^2 y/2$. Wir erhalten dann in der niedrigsten Näherung bezüglich $\mathfrak{Tan}^2 y/2$

$$l_{\nu\lambda} = l_{\nu\lambda 0} \mathfrak{Tan}^2 \frac{y}{2} \quad \text{mit} \quad \left\{ \begin{array}{l} l_{1\lambda 0} = -\frac{2}{27} \frac{1}{\lambda} \text{ [vgl. (49)]} \\ l_{\nu\lambda 0} = -\frac{1}{3} \left[\frac{1}{2\lambda} \sum_{\kappa=1}^{\lambda} \frac{2\kappa}{2\kappa+1} + \sum_{\kappa=\lambda+1}^{\infty} \frac{1}{2\kappa+1} \right] l_{\nu-1\kappa 0} \end{array} \right\}$$

Aus der Entwicklung (32) für die freie Weglänge wird erwartungsgemäß eine unendliche Laurent-Reihe nach y (mit alternierendem Vorzeichen).

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit interessieren uns die Integrale $\int l_{\nu} |df_0/d\eta| d\eta$, (35). Wir erhalten unter Benutzung von (39) und mit der Riemannschen ζ -Funktion

$$\left. \begin{aligned} \int l_{\nu+2} \left| \frac{df_0}{d\eta} \right| d\eta &= \frac{8}{243} \left(-\frac{1}{3} \right)^{\nu+1} \mathfrak{Tan}^4 \frac{y}{2} \times \\ &\times \left\{ \left(\frac{1}{2} \right)^{\nu} \sum_{\mu=0}^{\nu} \frac{\mu (2\nu-1-\mu)!}{(v-\mu)! \nu!} (2\mu \zeta_{(\mu+1)} - (\mu+1) \zeta_{(\mu+2)}) \right\} \\ &= -\frac{8}{729} \mathfrak{Tan}^4 \frac{y}{2} (2 - \zeta_{(2)}) \quad (\nu = 0) \\ &= \frac{8}{2187} \mathfrak{Tan}^4 \frac{y}{2} (\zeta_{(2)} - \zeta_{(3)}) \quad (\nu = 1). \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

Aus der Entwicklung (34) bzw. (38) für die elektrische Leitfähigkeit wird so ebenfalls eine unendliche Laurent-Reihe nach y , der ν -te Summand wird (bis auf den gemeinsamen Faktor y^5/J_5) proportional $y^{2\nu-4}$.

Wegen der Endlichkeit des elektrischen Widerstandes müssen wir die Existenz eines endlichen Summenwertes dieser Laurent-Reihe fordern.

Die Summation ist durchführbar. Es ergibt sich mit $\gamma = \sqrt{1 + \frac{8\lambda}{y^2}} - 1$ und $\Psi'_{(x)} = \sum_{q=1}^{\infty} \frac{1}{(x+q)^2}$

$$\left. \begin{aligned} \sigma &\sim \frac{y^5}{J_5} \left\{ 1 + \left(\frac{4!}{2!} \frac{\lambda}{y^2} \right) \left(\frac{8}{729} \mathfrak{Tan}^4 \frac{y}{2} + \dots \right) - \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{4!}{2!} \frac{\lambda}{y^2} \right)^2 \left(\frac{8}{729} \mathfrak{Tan}^4 \frac{y}{2} R_{(y)} + \dots \right) \right\} \\ R_{(y)} &= 2 \int_0^{\infty} e^{-\gamma x} (\mathfrak{Cot} x - 1) \mathfrak{Cot} x (x - \mathfrak{Tan} x) dx \\ &= 2 - (\gamma + 1) \Psi'_{\left(\frac{\gamma}{2}\right)} \sim \frac{2}{3} \frac{1}{1 + \frac{8\lambda}{y^2}} \quad \text{für } y \ll 1. \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

Obwohl also die Näherungen $\nu > 1$ bei hohen Temperaturen einzeln nicht verschwinden, ist das für die Summe der Fall. Wir fassen noch die Näherung $\nu = 1$ mit den höheren Näherungen zusammen und haben

$$\sigma \sim \frac{y^5}{J_5} \left(1 + \frac{\sigma_1}{1 + \frac{8\lambda}{y^2}} \right). \quad (59)$$

Es ergibt sich damit bei hohen Temperaturen eine y^4 proportionale Abweichung von der Bloch-Grüneisenschen Interpolationsformel. Die Gesamtabweichung ist kleiner als σ_1 (Fig. 1).

VI. Der Gültigkeitsbereich der einzelnen Näherungen

Wir können die Gültigkeitsbereiche unserer Ergebnisse zu der Fig. 3 zusammenfassen.

Im Gebiet I (kleine $\lambda_{(T)}$ oder sehr tiefe Temperaturen; $y < 1/10$ bei $\lambda = 1/\sqrt[3]{2}$) gilt die Bloch-Grüneisensche Interpolationsformel $\sigma \sim y^5/J_5$. Die freie Weglänge ist von η unabhängig und zeigt die gleiche Temperaturabhängigkeit wie σ .

Bei höheren Temperaturen oder mit wachsendem λ gelangen wir aus dem Gebiet I in ein Gebiet II ($y < 1/2$), in dem die erste Potenz von λ/y^2 neben 1 wesentlich wird. Unsere Überlegungen haben uns zur Fig. 1 für die elektrische Leitfähigkeit, zur Fig. 2 für die freie Weglänge geführt.

Die zur Gewinnung der Leitfähigkeitsformel (58) durchgeführte Vernachlässigung von Gliedern proportional $\tan^6 y/2$ neben Gliedern proportional $\tan^4 y/2$ entspricht dem Bereich III.

Durch die Interpolationsformel (59) werden die drei Gebiete I, II, III gemeinsam erfaßt.

Noch offen ist bisher das Verhalten der freien Weglänge und der elektrischen Leitfähigkeit im Gebiet IV. Ausgehend von II sind hier

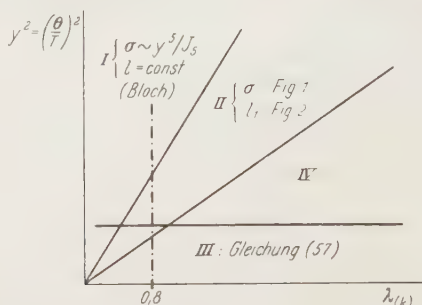


Fig. 3. Gegenseitige Abgrenzung der Gültigkeitsbereiche der durchgeführten Näherungen in verschiedenen Bereichen der Temperatur T und des Anisotropieparameters $\lambda(k)$

höhere Näherungen l_ν ($\nu > 1$), ausgehend von III höhere Potenzen von $\tan^2 y/2$ zu betrachten. In Analogie zu unserer Bestimmung des Verhaltens von l_1 bei mittleren Temperaturen können wir über das allgemeine Verhalten der l_ν ($\nu > 1$) ohne neue Rechnung folgendes sagen:

Im Falle hoher Temperaturen führt (56) zu $l_\nu \sim (-\eta)^\nu$, während die Verallgemeinerung des bei tiefen Temperaturen durchgeführten Iterationsverfahrens $l_\nu \sim (-\eta^2)^\nu$ liefert, d.h., wir erwarten im wesentlichen

$$\left. \begin{aligned} l_\nu &\sim (-\eta^2)^\nu && \text{für } |\eta| < y \quad \text{bzw.} \quad |E - \zeta| < k\Theta \\ l_\nu &\sim (-\eta)^\nu && \text{für } |\eta| > y \quad \text{bzw.} \quad |E - \zeta| > k\Theta. \end{aligned} \right\} \quad (60)$$

Herrn Professor F. HUND möchte ich für wertvolle Anregungen und Diskussionen und Herrn Professor B. MROWKA für die in lebenswürdiger Weise gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn

Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner

Von

W. PAUL, H. P. REINHARD und U. VON ZAHN

Mit 26 Figuren im Text

(Eingegangen am 21. April 1958)

Auflösungsvermögen und Transmission des elektrischen Massenfilters werden als Funktion der Feldgrößen und der Einschubbedingungen theoretisch diskutiert. Auf Grund dieser Überlegungen wurde ein Massenspektrometer mit einem Auflösungsvermögen 1500 gebaut. Die experimentelle Prüfung zeigt, daß dieser Wert auch erreicht wird. Weiter wird untersucht, unter welchen Bedingungen die Intensitätsverhältnisse in einem Massenspektrum richtig wiedergegeben werden. Die Trennung hoher Ionenströme wird durch eine Abwandlung des bisherigen Verfahrens erreicht, indem dem stabilisierenden Vierpolfeld ein weiteres Hochfrequenzfeld überlagert wird, das Ionen bestimmter Masse in Resonanz bringt und ausscheidet. Mit der benutzten Ionenquelle wurden Ströme bis zu 3 mA erreicht.

In einer früheren Arbeit¹ wurde ein elektrisches Massenfilter vorgeschlagen, das mit einem hochfrequenten elektrischen Vierpolfeld Ionen verschiedener spezifischer Ladungen e/m trennen kann. Die erste experimentelle Erprobung dieses Verfahrens² zeigte so gute Resultate, daß eine genauere Untersuchung des Massenfilters lohnend schien. Diese Untersuchung erstreckt sich auf zwei verschiedene Anwendungsmöglichkeiten: Den Bau eines einfachen Massenspektrometers mit guter Auflösung und den Bau eines Isotopentrenners für kleine Substanzmengen³⁻⁵. Beides erweist sich als durchführbar, wenn man das Grundprinzip des Massenfilters den speziellen Anforderungen dieser Aufgaben anpaßt.

I. Theoretische Überlegungen

1. Bewegungsgleichungen im Vierpolfeld

Im Massenfilter sind die Ionen einem elektrischen Feld ausgesetzt, das linear von den Koordinaten abhängt. Solche Felder werden durch

¹ PAUL, W., u. H. STEINWEDEL: Z. Naturforsch. **8a**, 448 (1953).

² PAUL, W., u. M. RAETHER: Z. Physik **140**, 262 (1955).

³ PAUL, W., u. H. P. REINHARD: Försch.-Ber. d. Wirtsch.- u. Verkehrsmin. Nordrhein-Westf., Nr. 450.

⁴ PAUL, W., u. H. P. REINHARD: Symposium über Isotopentrennung, Amsterdam 1957.

⁵ SMITH, M. L.: Electromagnetically enriched isotopes and mass spectrometry, Proceedings of the Harwell-Conference, Sept. 1955.

ein Potential der Form

$$\varphi = \varphi_0 \cdot (\alpha \cdot x^2 + \beta \cdot y^2 + \gamma \cdot z^2) \quad (1)$$

gegeben, wobei $\alpha + \beta + \gamma = 0$ wegen $\Delta\varphi = 0$ gelten muß. In unserem speziellen Fall wurde $\alpha = -\beta = \frac{1}{r_0^2}$, $\gamma = 0$ gesetzt. (Für Untersuchungen an drei-dimensionalen Vierpolfeldern sei auf die Arbeiten ^{6,7} verwiesen.) Das Feld wird von Elektroden mit hyperbelförmigem Querschnitt erzeugt (Fig. 1). An den Elektroden liegt die Spannung $\varphi_0 = (U + V \times \cos \omega t)$. Das Potential ist gegeben durch

$$\varphi = (U + V \cdot \cos \omega t) \cdot (x^2 - y^2)/r_0^2 \quad (2)$$

und die Bewegungsgleichungen für ein einfach geladenes Ion lauten

$$m\ddot{x} + 2e(U + V \cdot \cos \omega t) \cdot x/r_0^2 = 0 \quad (3)$$

$$m\ddot{y} - 2e(U + V \cdot \cos \omega t) \cdot y/r_0^2 = 0 \quad (4)$$

$$m\ddot{z} = 0. \quad (5)$$

Es soll darauf hingewiesen werden, daß die y -Richtung diejenige ist, in der das Gleichfeld auf die Ionen einen defokussierenden Einfluß hat, während es in x -Richtung fokussierend wirkt.

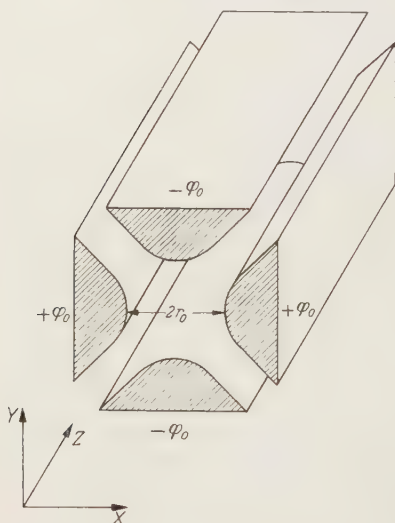


Fig. 1. Elektrodenaufbau

Gl. (5) ist trivial und besagt lediglich, daß in z -Richtung eingeschossene Ionen sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit in z -Richtung durch das Feld bewegen. Die Gln. (3) und (4) beschreiben Schwingungen der Ionen unter dem Einfluß einer periodischen Kraft. Sie sind bekannt als Mathiesche Differentialgleichungen und lassen sich durch die Transformationen

$$\omega t = 2\xi, \quad a = \frac{8eU}{m r_0^2 \omega^2}, \quad q = \frac{4eV}{m r_0^2 \omega^2} \quad (6)$$

vereinfachen zu

$$x'' + (a + 2q \cdot \cos 2\xi) \cdot x = 0 \quad (7)$$

$$y'' - (a + 2q \cdot \cos 2\xi) \cdot y = 0. \quad (8)$$

⁶ FISCHER, E., O. OSBERGHAUS, W. PAUL, Forsch.-Ber. d. Wirtsch. Ministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 415.

⁷ BERKLING, K.: Der Ionenkäfig als Partialdruckmesser. Diplomarbeit Bonn 1957.

Das Verhalten der Ionen ergibt sich aus den Eigenschaften der Lösungen dieser Schwingungsgleichungen. Beide Bewegungskomponenten gehorchen der gleichen Differentialgleichung, so daß es genügt, die Mathiesche Differentialgleichung in der Normalform

$$x'' + (a - 2q \cdot \cos 2\xi) \cdot x = 0 \quad (9)$$

zu betrachten^{8,9}.

2. Lösungstypen

Alle Lösungen lassen sich in der Form

$$x = \alpha' \cdot e^{\mu\xi} \sum_{-\infty}^{+\infty} c_{2s} e^{2is\xi} + \alpha'' \cdot e^{-\mu\xi} \sum_{-\infty}^{+\infty} c_{2s} e^{-2is\xi} \quad (10)$$

darstellen. Es gibt daher 2 Klassen von Lösungen, deren eine stabil genannt wird, da für $\xi \rightarrow \infty$ x stets beschränkt bleibt, während bei instabiler Lösung mit $\xi \rightarrow \infty$ auch x über alle Grenzen wächst. Welcher Lösungstyp vorliegt, ergibt sich aus der Konstanten μ , die als charakteristischer Exponent bezeichnet wird und eindeutig durch a und q gegeben ist. Man muß folgende Fälle unterscheiden:

- a) $\mu = i \cdot \beta$ rein imaginär, β nicht ganz \rightarrow Lösung stabil,
- b) $\mu = i \cdot n$ rein imaginär, n ganz \rightarrow es gibt eine nicht-triviale, beschränkte, periodische Lösung. Jede von dieser linear unabhängige Lösung ist instabil.
- c) μ komplex \rightarrow Lösung instabil (Ausnahme: Anfangsbedingung $\alpha' = 0$).

3. Stabilitätsdiagramm

Der Stabilitätscharakter der Lösungen hängt nur von μ und damit von a und q ab, die die Anfangsbedingungen nicht enthalten. Man kann in der (a, q) -Ebene Gebiete angeben, in denen alle (a, q) -Werte zu stabilen Lösungen führen. Man erhält so das Stabilitätsdiagramm, das in Fig. 2 gleich für den speziellen Fall des Massenfilters gezeichnet ist. Die Bewegung eines Ions ist nämlich nur dann stabil, wenn sich für beide Bewegungskomponenten x und y stabile Bahnen ergeben. Es müssen also sowohl der Arbeitspunkt (a_x, q_x) als auch (a_y, q_y) im stabilen Bereich liegen. Aus den Gln. (7) und (8) erkennt man, daß $a_x = -a_y$ und $q_x = -q_y$ ist. Spiegelt man daher die (a, q) -Ebene an der a - und der q -Achse, so fallen die beiden Arbeitspunkte (a_x, q_x) und (a_y, q_y) zusammen und man erhält das Stabilitätsdiagramm in der Form der Fig. 2. Ein Ion wird im Massenfilter also nur stabilisiert, wenn sein

⁸ McLACHLAN, N. W.: Theory and Application of Mathieu-Functions. Oxford 1947.

⁹ MEIXNER, J., u. F. W. SCHÄFKE: Mathiesche Funktionen und Sphäroidfunktionen. Berlin 1954.

zugehöriger Punkt (a, q) innerhalb des dreieitigen Gebietes liegt. Eine theoretisch mögliche Stabilisierung bei sehr viel größeren a - und q -Werten wird hier außer Betracht gelassen.

Verbindet man im Stabilitätsdiagramm die Punkte mit gleichem β , so erhält man die sog. Iso- β -Linien, die ebenfalls in Fig. 2 eingezeichnet sind. Die ausgezogenen Linien gelten für die x -Komponente der Bewegung, die gestrichelten für die y -Komponente. β liegt zwischen 0 und 1.

Alle Ionen gleicher Masse haben bei vorgegebenen Feldgrößen r_0, ω, U, V den gleichen Arbeitspunkt (a, q) . Da das Verhältnis $a/q = 2 \cdot U/V$ nicht von der Masse abhängt, liegen alle Ionen verschiedener

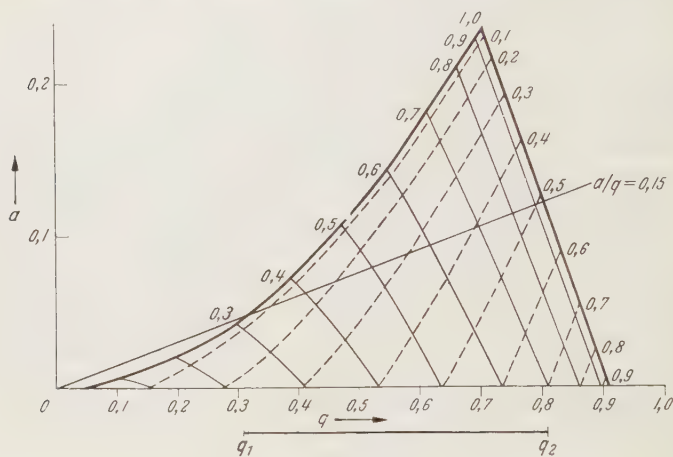


Fig. 2. Stabilitätsdiagramm

Masse im Stabilitätsdiagramm auf einer Geraden durch den Nullpunkt, deren Steigung nur vom Verhältnis der Spannungen U und V abhängt. Stabil sind nur die Ionen, deren Arbeitspunkte im Intervall (q_1, q_2) liegen. Durch Erhöhung des Verhältnisses von U/V läßt sich das stabile q -Intervall, dem eindeutig ein stabiles Massenintervall entspricht, so klein machen, daß nur noch Ionen einer Masse das Feld stabil durchlaufen können. Alle anderen Ionen bewegen sich auf instabilen Bahnen, treffen auf die Elektroden und werden weggefangen. Darauf beruht die Filterwirkung des elektrischen Vierpolfeldes, die sich zum Bau eines Massenspektrometers ausnutzen läßt.

4. Frequenzspektrum der Lösungen

Innerhalb des stabilen Bereiches ist $\mu = i \cdot \beta$ mit $0 < \beta < 1$; die Lösung der Bewegungsgleichung (3) hat die Form

$$x = \alpha_I \cdot \sum_{-\infty}^{+\infty} c_{2s} \cdot \cos\left(s + \frac{\beta}{2}\right) \omega t + \alpha_{II} \cdot \sum_{-\infty}^{+\infty} c_{2s} \cdot \sin\left(s + \frac{\beta}{2}\right) \omega t. \quad (11)$$

Die Anfangsbedingungen, d.h. die Einschubbedingungen der Ionen, stecken in den Integrationskonstanten α_I und α_{II} , während die Koeffizienten c_{2s} und β nur von a und q abhängen. Die Bahnen aller Ionen gleicher Masse unterscheiden sich nur in den Konstanten α_I und α_{II} entsprechend den verschiedenen Anfangsbedingungen x_0 , \dot{x}_0 und $\omega \cdot t_0$. Sie haben alle das gleiche Frequenzspektrum $\omega_0 = \beta/2 \cdot \omega$, $\omega_1 = (1 - \beta/2) \cdot \omega$, $\omega_2 = (1 + \beta/2) \cdot \omega$ usw. Ionen verschiedener Masse haben dagegen verschiedene Arbeitspunkte im Stabilitätsdiagramm und folglich verschiedene Koeffizienten c_{2s} und β . Die Frequenzspektren ihrer Bewegung und insbesondere die Grundfrequenz $\omega_0 - \beta/2 \cdot \omega$ sind daher verschieden.

5. Einschubbedingungen und maximale Schwingungsamplitude

Bisher wurde angenommen, daß das Massenfilter zwischen stabilen und instabilen Ionen unterscheidet, wobei die Bahnstabilität eines Ions lediglich vom Arbeitspunkt (a, q) und nicht von seinen Einschubbedingungen abhängt. Soll aber ein stabiles Ion den Auffänger erreichen, so müssen seine Schwingungsamplituden kleiner bleiben als der Abstand r_0 der Elektroden von der Feldachse, d.h. es soll $x_M, y_M < r_0$ sein. Andernfalls entläßt sich auch das stabile Ion auf den Elektroden und geht verloren. Da die maximale Schwingungsamplitude sowohl vom Arbeitspunkt als auch von den Anfangsbedingungen der Ionenbewegung abhängt, ist eine Untersuchung des Einflusses der Einschubbedingungen notwendig.

Aus Gl. (11) entnimmt man, daß die größtmögliche Amplitude

$$|x_M| = \sqrt{\alpha_I^2 + \alpha_{II}^2} \cdot \sum_{-\infty}^{+\infty} |c_{2s}| \quad (12)$$

ist. Zwar ist die Lösung $x(\xi)$ im allgemeinen uneigentlich periodisch, doch kann schon nach wenigen Schwingungen die tatsächliche Schwingungsamplitude dieser Maximalamplitude x_M (analog auch y_M) sehr nahe kommen.

Zur Berechnung der $\alpha_I(\xi_0, x_0, x'_0)$ und $\alpha_{II}(\xi_0, x_0, x'_0)$ benutzen wir ein Fundamentalsystem von Lösungen $x_I(\xi)$ und $x_{II}(\xi)$. Aus

$$x(\xi) = \alpha_I \cdot x_I(\xi) + \alpha_{II} \cdot x_{II}(\xi) \quad (13)$$

erhalten wir durch Differenzieren und Einsetzen der Anfangswerte

$$|x_M| = \frac{1}{W} \sum_{-\infty}^{+\infty} |c_{2s}| \cdot \sqrt{[x_0 \cdot x'_{II}(\xi_0) - x'_0 \cdot x_{II}(\xi_0)]^2 + [x'_0 \cdot x_I(\xi_0) - x_0 \cdot x'_I(\xi_0)]^2}, \quad (14)$$

worin W die Wronskische Determinante ist, die nicht von ξ_0 abhängt. Für ein gegebenes ξ_0 sind $x_I(\xi_0)$, $x_{II}(\xi_0)$, $x'_I(\xi_0)$ und $x'_{II}(\xi_0)$ Konstante

und der Ausdruck unter der Wurzel ist eine biquadratische Form in x_0 und x'_0 . Setzen wir $x_M = r_0$, so stellt (14) eine Ellipse in einem (x_0, x'_0) -Diagramm dar, die bei festem ξ_0 alle Punkte (x_0, x'_0) verbindet, für die die maximale Schwingungsamplitude gleich r_0 ist. Liegen die Anfangswerte im Inneren dieser

Ellipse, so ist die Maximalamplitude kleiner als r_0 . Für verschiedene Phasen erhält man eine Schar von Ellipsen mit ξ_0 als Parameter.

Diese Berechnungen wurden von FISCHER⁶ für $a=0$ und $\beta=0,2; 0,5; 0,8$ numerisch durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 dargestellt. Man sieht, daß die Maximalamplitude für alle Einschußphasen größer ist als die Anfangskoordinate und nur für $\xi_0 = \frac{\pi}{2}$ gleich dieser sein kann. Daher kann man auch in der Mitte des stabilen Bereiches, d. h. bei bester Fokussierung, nur einen gewissen Teil des gesamten Feldquerschnittes für den Einschuß von Ionen nutzen.

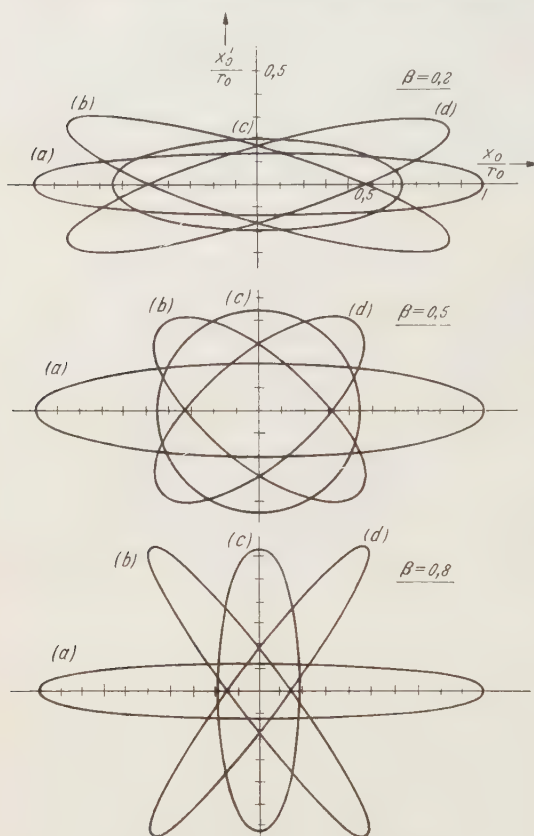


Fig. 3. Zulässige Einschußbedingungen für verschiedene Arbeitspunkte und Einschußphasen. (a) $\xi_0 = \pi/2$. (b) $\xi_0 = 3 \cdot \pi/4$. (c) $\xi_0 = 0$. (d) $\xi_0 = \pi/4$.

II. Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer

1. Weitere theoretische Betrachtungen

a) **Schwingungsamplituden.** Die Verwendung des Massenfilters zur Massenspektrometrie setzt voraus, daß mit ihm ausreichend hohe Auflösungsvermögen erzielt und relative Häufigkeiten einzelner Massen in einem Massenspektrum genügend genau gemessen werden können.

Eine Erhöhung des Auflösungsvermögens ist möglich, indem man durch entsprechende Wahl von U/V die Massengerade im Stabilitätsdiagramm steiler macht und damit den Arbeitspunkt immer weiter

hinauf in die Ecke des Stabilitätsdreiecks verlegt. Diese Forderung bedeutet aber eine starke Annäherung des Arbeitspunktes an die Stabilitätsgrenzen, die unvermeidlich die maximalen Schwingungsamplituden stabiler Ionen wachsen läßt.

Um zu quantitativen Aussagen über diesen Effekt zu gelangen, wurden die maximalen Schwingungsamplituden von Ionen mit speziellen Anfangsbedingungen in Abhängigkeit von der Lage des Arbeitspunktes numerisch berechnet. Für Auflösungsvermögen über 70 interessiert nur der Bereich $0,69 < q < 0,71$ und $0,23 < a < 0,24$. In diesem Gebiet können die Stabilitätsgrenzen und Iso- β -Linien im Stabilitätsdiagramm als Geraden angenommen werden (s. Fig. 15). Die Spitze des Stabilitätsdreiecks kann man als Schnittpunkt der beiden Grenzkurven berechnen, sie liegt bei

$$q_{\text{grenz}} = 0,70600 \quad \text{und} \quad a_{\text{grenz}} = 0,23699. \quad (15)$$

Für $q = 0,706$ gilt

$$(1 - \beta_x)^2 = (0,23699 - a)/1,93750 \quad (16)$$

$$\beta_y^2 = (0,23699 - a)/0,79375. \quad (17)$$

Damit ist innerhalb des stabilen Bereiches eine Beziehung zwischen der Lage des Arbeitspunktes (a, q) und den zugehörigen charakteristischen Exponenten β_x und β_y hergestellt.

Weiterhin wurden aus den Kettenbrüchen⁸

$$\begin{aligned} \frac{c_{2s}}{c_{2s-2}} &= \frac{-q/(2s + \beta)^2}{1 - a/(2s + \beta)^2} - \frac{q^2/(2s + \beta)^2 (2s + 2 + \beta)^2}{1 - a/(2s + 2 + \beta)^2} - \\ &\quad - \frac{q^2/(2s + 2 + \beta)^2 (2s + 4 + \beta)^2}{1 - a/(2s + 4 + \beta)^2} - \dots \\ \frac{c_{2s}}{c_{2s-2}} &= \frac{a - (2s - 2 + \beta)^2}{q} + \frac{q/(2s - 4 + \beta)^2}{1 - a/(2s - 4 + \beta)^2} - \\ &\quad - \frac{q^2/(2s - 4 + \beta)^2 (2s - 6 + \beta)^2}{1 - a/(2s - 6 + \beta)^2} - \dots \end{aligned}$$

die Entwicklungskoeffizienten c_{2s} berechnet. Mit der Normierung $c_0 = 1$ erhält man die Werte:

Tabelle 1

q_y	β_y	c_0	c_{-2}	c_2	c_{-4}	c_4	c_{-6}	c_6
0,705	0,00	1,0	-0,16763	-0,16763	0,00729	0,00729	-0,00014	-0,00014
	0,02		17089	16449	750	708	15	14
	0,04		17427	16145	773	688	15	13
	0,08		18143	15569	821	651	16	12
q_x	β_x							
-0,705	0,92	1,0	0,79504	0,08515	0,06065	0,00254	0,00167	0,00004
	0,96		89098	8288	6990	240	196	4
	0,98		94383	8176	7508	235	212	3
	1,00		1,00000	8065	8065	230	230	3

Unter Benutzung der Gln. (11) bis (14) erhält man hieraus die maximalen Amplituden stabiler Ionen für verschiedene Lagen des Arbeitspunktes als Funktion der Anfangsbedingungen ωt_0 , x_0 und \dot{x}_0 (analog y). In Fig. 4 sind die Ergebnisse dargestellt für den Fall achsparallelen Einschusses ($\dot{x}_0, \dot{y}_0 = 0$; $x_0, y_0 \neq 0$) und für Einschuß auf der Feldachse mit Radialgeschwindigkeit der Ionen ($x_0, y_0 = 0$; $\dot{x}_0, \dot{y}_0 \neq 0$). Man erkennt deutlich, daß x_M und y_M umgekehrt proportional $1 - \beta_x$ bzw. β_y wachsen.

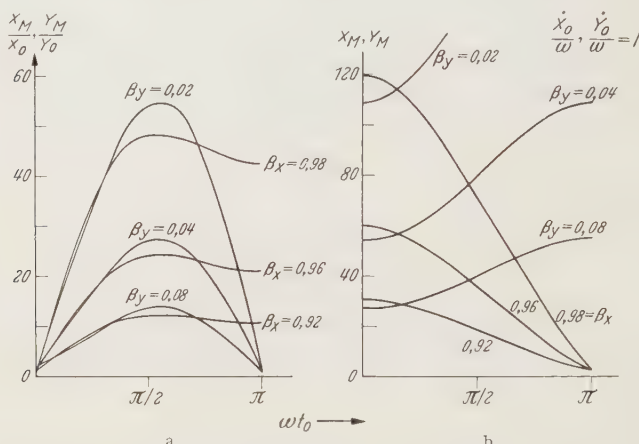


Fig. 4a u. b. Maximale Schwingungsamplituden bei (a) achsparallelem Einschuß ($\dot{x}_0, \dot{y}_0 = 0$; $x_0, y_0 \neq 0$) und (b) Einschuß auf der Achse mit Radialgeschwindigkeit ($x_0, y_0 = 0$; $\dot{x}_0, \dot{y}_0 \neq 0$)

b) Linienform und Transmission für achsparallelen Einschuß. Die maximale Amplitude x_M , genauer x_M/x_0 , ist eine eindeutige Funktion von β . Man kann daher im Stabilitätsdiagramm statt der Iso- β -Linien auch Linien gleichen x_M/x_0 eintragen. Setzen wir $x_M = r_0$, so ist x_0 der größte Abstand des Einschußortes eines stabilen Ions von der Feldachse, den das Ion haben darf, um bei dieser speziellen Lage des Arbeitspunktes im Stabilitätsdiagramm zu jeder Einschußphase das Vierpolfeld passieren zu können (Fig. 5). Bewegen wir uns mit dem Arbeitspunkt also auf der Massengerade in den stabilen Bereich, so wird zunächst von der Stabilitätsgrenze her eine Intensitätszunahme eintreten, da mit zunehmendem Abstand von dieser Grenze auch die weiter außen ins Feld eintretenden Ionen fokussiert werden. Ist die Einschußblende klein (s. unten), werden schließlich alle eintretenden Ionen der stabilen Masse auch den Auffänger erreichen. Bezüglich der eingeschossenen Ionen wäre die Transmission 100% erreicht. Erst bei Annäherung an die zweite Stabilitätsgrenze tritt wieder Intensitätsabnahme ein. Die geschriebene Massenlinie würde in diesem Idealfall eine Trapezkurve sein, worin das Plateau das Gebiet mit Transmission 100% kennzeichnet. Aus Fig. 5 ist auch sofort evident, daß die Flanken der Linie

nicht gleich steil sein werden. — Um die Transmission 100% zu erzielen, hat man entweder das Auflösungsvermögen klein zu machen (Massengerade flach) oder entsprechend kleine Blenden zu verwenden (Einschränkung der Einschußbedingungen). Man findet also folgende zwei Arbeitsbereiche:

a) Bei niedrigem Auflösungsvermögen Trapezkurven mit Transmission 100%. Dabei ist insbesondere die maximale Intensität unabhängig vom Auflösungsvermögen.

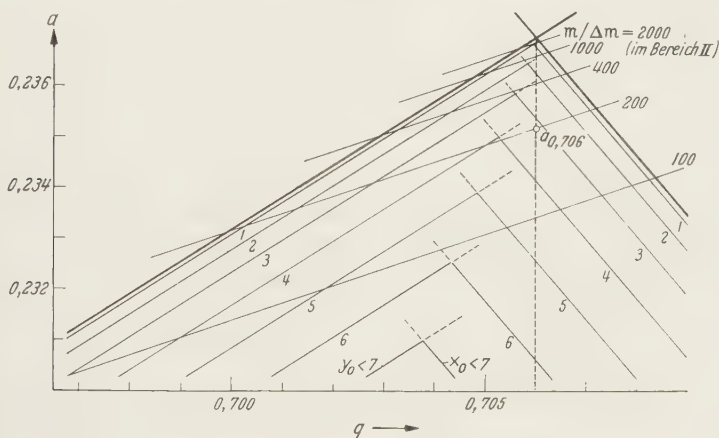


Fig. 5. Zulässige Anfangsbedingungen x_0, y_0 bei $r_0 = 100$ und $\dot{x}_0 = \dot{y}_0 = 0$

b) Bei hohem Auflösungsvermögen geht die Linienform in Dreieckskurven über, die Intensität nimmt ab und wird umgekehrt proportional dem Auflösungsvermögen.

Geringe Radialgeschwindigkeiten der eintretenden Ionen werden an dem Bild nichts Prinzipielles ändern. Man wird aber den zusätzlichen, unter Umständen defokussierenden Einfluß der Radialgeschwindigkeiten dadurch spüren, daß man die Transmission 100% nur bei geringerem Auflösungsvermögen erhält.

Geben wir $\beta_{x,y}$ und $x_M = r_0$ fest vor, so gibt es eine obere Grenze $x_0 = f(\omega t_0)$, für welche das Ion das Vierpolfeld gerade noch passieren kann. Durch Mittelung über alle Einschußphasen können wir aus der Fig. 4 die Wahrscheinlichkeit entnehmen, daß ein „stabiles“ Ion mit den Anfangsbedingungen x_0 und y_0 ($\dot{x}_0 = \dot{y}_0 = 0$) das Feld durchqueren kann (Fig. 6). Sie fällt oberhalb eines bestimmten Wertes x_0, y_0 , der von β und r_0 abhängt, steil ab. Somit ist es naheliegend, die Anfangsbedingungen der Ionen durch eine Einschußblende mit geeignetem Durchmesser Φ einzuschränken. Um eine Abschätzung für den zulässigen Durchmesser Φ zu finden, brauchen wir die Abhängigkeit des

Auflösungsvermögens von der Lage des Arbeitspunktes im Stabilitätsdiagramm.

c) **Auflösungsvermögen.** Als Maß für das Auflösungsvermögen benutzen wir die Halbwertsbreite Δm der Linie m . Gehen wir weit in den Bereich I, wo an den Trapezkurven die Flanken sehr schmal sind gegenüber der Breite der ganzen Linie, so ist die Halbwertsbreite praktisch gleich der ganzen Linienbreite. Bezeichnen wir die Ordinate der

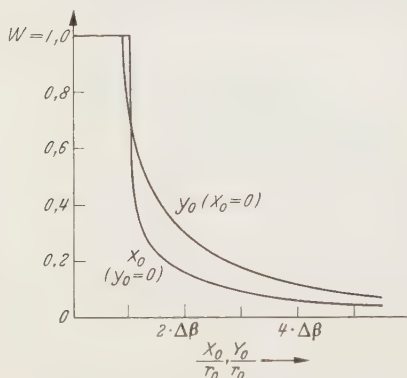


Fig. 6. Wahrscheinlichkeit W dafür, daß ein Ion mit x_0 und y_0 ($\dot{x}_0 = \dot{y}_0 = 0$) das Feld durchqueren kann (mit $\Delta\beta = \beta_y$, bzw. $(1 - \beta_x)$)

Massengerade im Stabilitätsdiagramm für $q = 0,706$ mit $a_{0,706}$ (s. Fig. 5), so gilt im Bereich I:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{0,178}{0,23699 - a_{0,706}} \star. \quad (18)$$

Im Bereich II, der für hohes Auflösungsvermögen interessiert, haben wir Dreieckskurven, bei denen die Halbwertsbreite nahezu gleich der halben Fußbreite ist. Es gilt analog

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{0,357}{0,23699 - a_{0,706}}. \quad (19)$$

Über die Gln. (16) bis (19) ist nunmehr das Auflösungsvermögen auch

mit β und x_M, y_M verknüpft. Für den Bereich II leitet sich hieraus für achsparallelen Einschub der Ionen ab, daß

$$\frac{x_M}{x_0}, \frac{y_M}{y_0} < 1,8 \sqrt{\frac{m}{\Delta m}} \quad (20)$$

ist. Die maximale Amplitude wächst also nur mit der Wurzel aus dem Auflösungsvermögen, was für eine Steigerung des Auflösungsvermögens Bedeutung hat. — Mit $x_M = y_M = r_0$ folgt der optimale Durchmesser der Einschubblende zu

$$\Phi \approx \frac{r_0}{\sqrt{m/\Delta m}}. \quad (21)$$

Bei Einschub auf der Achse mit Radialgeschwindigkeit folgt wiederum aus den Gln. (16) bis (19) und der Fig. 4 die zulässige Radialgeschwindigkeit stabiler Ionen

$$\dot{x}_M, \dot{y}_M < 0,16 \cdot r_0 \cdot \omega \sqrt{\frac{\Delta m}{m}}. \quad (22)$$

Voraussetzung für (18) und (19) ist, daß die Ionen eine gewisse Zeit im Feld verweilen. Denn um die Amplituden instabiler Ionen so weit aufzuschaukeln, daß sie schließlich auf den Elektroden ausgeschieden

* Übereinstimmend mit Gl. (9) der Arbeit von PAUL und RAETHER².

werden, bedarf es einer bestimmten Anzahl n von Hochfrequenzperioden. Diese Zahl n hängt vom gewünschten Auflösungsvermögen ab und liefert eine obere Grenze für die Einschubgeschwindigkeit der Ionen. In einer vorangegangenen Untersuchung¹⁰ wurde bei Auflösungsvermögen um 100 experimentell

$$n \approx 3,5 \cdot \sqrt{m/\Delta m} \quad (23)$$

gefunden.

d) **Formeln zur Berechnung des Massenfilters.** Notwendige Hochfrequenz- und Gleichspannung in der Ecke des Stabilitätsbereiches ($a = a_g$, $q = q_g$ und $A = \text{Atomgewicht des stabilisierten Ions}$):

$$V = 7,219 \cdot A \cdot v_{\text{MHz}}^2 \cdot r_{0\text{cm}}^2 \quad \text{Volt}$$

$$U = 1,212 \cdot A \cdot v_{\text{MHz}}^2 \cdot r_{0\text{cm}}^2 \quad \text{Volt}$$

Verhältnis U/V in der Ecke des Stabilitätsbereiches $= a_g/2q_g$:

$$\frac{U_g}{V_g} = 0,16784 = 1/5,9581.$$

Aufzuwendende Hochfrequenzleistung ($C = \text{Kapazität des Systems}$, $Q = \text{Güte des Leistungskreises}$):

$$N = 6,5 \cdot 10^{-4} \frac{C_{pF} A^2 \cdot v_{\text{MHz}}^5 r_{0\text{cm}}^4}{Q} \quad \text{Watt.}$$

Optimaler Durchmesser der Einschubblende:

$$\Phi \approx \frac{r_0}{\sqrt{m/\Delta m}}.$$

Bei Einschub auf der Feldachse werden stabile Ionen mit Radialenergien kleiner als U_r fokussiert:

$$U_r \approx \frac{1}{15} \cdot \frac{1}{(\bar{m}/\Delta m)}.$$

Für ein bestimmtes Auflösungsvermögen müssen die Ionen n Hochfrequenzperioden im Vierpolfeld erleben:

$$n \approx 3,5 \cdot \sqrt{m/\Delta m}.$$

Maximale Beschleunigungsspannung U_B der Ionen ($L = \text{Länge des Feldes}$):

$$U_B^{\text{max}} \approx 4,2 \cdot 10^2 \cdot v_{\text{MHz}}^2 \cdot L_m^2 \cdot A \cdot \frac{\Delta m}{m} \quad \text{Volt.}$$

e) **Notwendige Genauigkeit bzw. Konstanz.** Das Verhalten des Massenfilters ist weitgehend durch die Lage des Arbeitspunktes im

¹⁰ ZAHN, U. v.: Diplomarbeit Bonn 1956 (unveröffentlicht).

Stabilitätsdiagramm bestimmt, d.h. wir müssen die Parameter a und q auf etwa $1:(2 \cdot m/\Delta m)$ ihres Betrages stabilisieren.

Aus (6) folgt dann, daß die HF-Amplitude V und die Gleichspannung U besser als $1:(2 \cdot m/\Delta m)$ stabilisiert, die Frequenz ν und der Feldradius r_0 besser als $1:(4 \cdot m/\Delta m)$ konstant sein müssen. Für die Praxis ist wichtig, daß kurze, räumlich begrenzte Fehler im Feldradius das Stabilitätsverhalten der Ionen nicht wesentlich beeinflussen können; denn eine Verschiebung des Arbeitspunktes im Stabilitätsdiagramm

kann sicher nur durch Feldfehler hervorgerufen werden, die über *vielen* Hochfrequenzperioden wirken.

Neben der eingangs erwähnten Möglichkeit, U und V konstant zu halten und mittels Variation von ν die Massen nacheinander durch den stabilen Bereich zu führen, besteht natürlich auch die Möglichkeit, ν konstant zu halten und U und V zu ändern. Hierbei soll das Verhältnis U/V konstant bleiben. Würde sich z.B. bei Erhöhen von V langsam U/V vergrößern, so würde sich im Stabilitätsdiagramm die Massengerade dem Grenzwert (a_g, q_g)

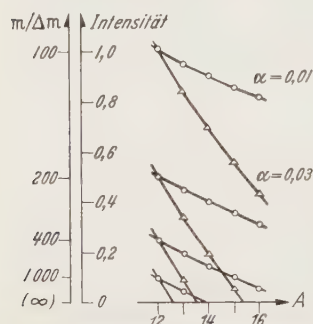


Fig. 7. Veränderung von Auflösungsvermögen und Ionenstrom am Auffänger im Bereich II bei $U \sim V^{1+\alpha}$

nähern oder sogar über ihn weglaufen. Im Bereich II würden dadurch die Intensitätsverhältnisse zweier Massen verfälscht, da mit der Annäherung an den Grenzwert das Auflösungsvermögen wächst und zugleich im Bereich II die Intensität

$$I \sim \frac{1}{m/\Delta m} \quad (24)$$

ist, wie sich theoretisch und praktisch (Fig. 10) zeigen läßt. Ist I_2^0/I_1^0 das wahre Häufigkeitsverhältnis der Massen A_2 und A_1 und I_2/I_1 das gemessene, so gilt

$$\frac{I_2^0/I_1^0 - I_2/I_1}{I_2^0/I_1^0} = \frac{(U/V)_{A_2} - (U/V)_{A_1}}{U_g/V_g - (U/V)_{A_1}}. \quad (25)$$

Für eine Näherung nehmen wir $U \sim V^{1+\alpha}$ an, mit $\alpha > 0$. Dann folgt aus (25)

$$\frac{I_2^0/I_1^0 - I_2/I_1}{I_2^0/I_1^0} = \frac{A_2^\alpha - A_1^\alpha}{\frac{0,1678}{c \cdot k^\alpha} - A_1^\alpha} \quad \text{mit} \quad \begin{cases} U = c \cdot V^{1+\alpha} \\ V = k \cdot A. \end{cases} \quad (26)$$

Denken wir uns z.B. ein „Normal“-Spektrum gegeben, in dem die Massen 12 bis 16 mit gleicher Häufigkeit vorkommen und normieren die bei $m/\Delta m = 100$ gemessene Intensität der Masse 12 zu 1, so zeigt Fig. 7 die Abnahme der gemessenen Intensität zu höheren Massen hin

unter der Annahme verschiedener α , wie sie aus (26) berechnet wurde. Mittels (24) können wir statt der Intensitätsskala auch eine in $m/\Delta m$ geeichte anbringen.

2. Apparatur

a) Wahl der Parameter. Als Testobjekt für das erreichte Auflösungsvermögen sollte das Massendublett Methan ($A = 16,0364$) – Sauerstoff verwandt werden. Das Massenspektrum des Methans (Masse 12 bis 16) ist gut bekannt und eignet sich für Messungen von Intensitätsverhältnissen.

Um das Dublett aufzulösen, reicht sicher $m/\Delta m = 1500$; auf diesen Wert wurde daher die Apparatur ausgelegt. Die kritischste Größe ist der Feldradius r_0 . Er soll auf $\pm 10^{-4}$ seines Betrages stimmen. Nimmt man an, daß man den Durchmesser D der Stäbe des Vierpolsystems auf $\pm 1/100$ mm genau drehen kann, so muß r_0 (mit $\Delta r_0 = 0,2 \cdot \Delta D$) etwa 1,5 cm sein, um die oben geforderte Genauigkeit einhalten zu können.

Die in der Mathieuschen Differentialgleichung vorausgesetzten Hyperbelflächen als Randbedingung lassen sich in der Praxis nicht mit genügender Genauigkeit realisieren. Man ersetzt sie durch Stäbe mit kreisförmigem Querschnitt und es wurde von DAYTON, SHOEMAKER und MOZLEY¹¹ gezeigt, daß ein Verhältnis von $r_{\text{Stab}}/r_{\text{Feld}} = 1,16$ das Hyperbelfeld am besten annähert, d.h. das größte Gebiet um die Achse liefert, in dem der Feldstärkegradient konstant ist. Dieses Verhältnis wurde daher auch in der vorliegenden Apparatur verwendet.

Die Ionen sollen $3,5 \cdot \sqrt{1500} = 140$ Hochfrequenzperioden im Vierpolfeld verweilen, was bei gegebener Beschleunigungsspannung der Ionen $U_B = 75$ V zu einem Kompromiß zwischen der Länge L des Feldes und der Frequenz ν führt. Das Feld soll aus Justiergründen möglichst kurz sein und die Frequenz möglichst niedrig, da die notwendige HF-Leistung $N \sim \nu^5$ (!) ist. Wir wählten $L = 1$ m und $\nu = 4$ Mhz. Dann wird für Masse 16 die HF-Leistung etwa 300 W und die HF-Amplitude V etwa 4 kV. — Die optimale Einschußblende hat den Durchmesser $\Phi = 0,4$ mm, die zulässigen Radialenergien liegen unter 0,15 eV.

b) Beschreibung der Apparatur. Die Ionen werden in einer Elektronenstoß-Ionenquelle (Fig. 8) erzeugt. Sie ist mechanisch und in ihrer Stromversorgung so einfach wie möglich gehalten. Lediglich zur langfristigen Stabilisierung des Heizstromes der Kathode wurden Eisen-Wasserstoff-Widerstände eingefügt. Die Beschleunigungsspannung der Ionen braucht ohnehin nicht stabilisiert zu sein, man kann sogar mit Netz-Wechselspannung beschleunigen. Zur bequemeren Justierung der

¹¹ DAYTON, I. E., F. C. SHOEMAKER u. R. F. MOZLEY: Rev. Sci. Instrum. **25**, 485 (1954).

Einschußblende in die Feldachse ist die Blende samt Ionenquelle senkrecht zur Feldachse verschiebbar. — Zwischen der geerdeten Einschußblende und dem eigentlichen Vierpolfeld entsteht notwendigerweise ein nicht näher bekanntes Übergangsfeld. Um seinen Einfluß auf die Ionenbahn möglichst klein zu halten, wurde durch eine „Kanüle“ eingeschossen, die in das Stabsystem hineinragt.

Die Stäbe des Vierpolsystems sind aus Messing und wurden nach dem Drehen keiner besonderen Oberflächenbehandlung mehr

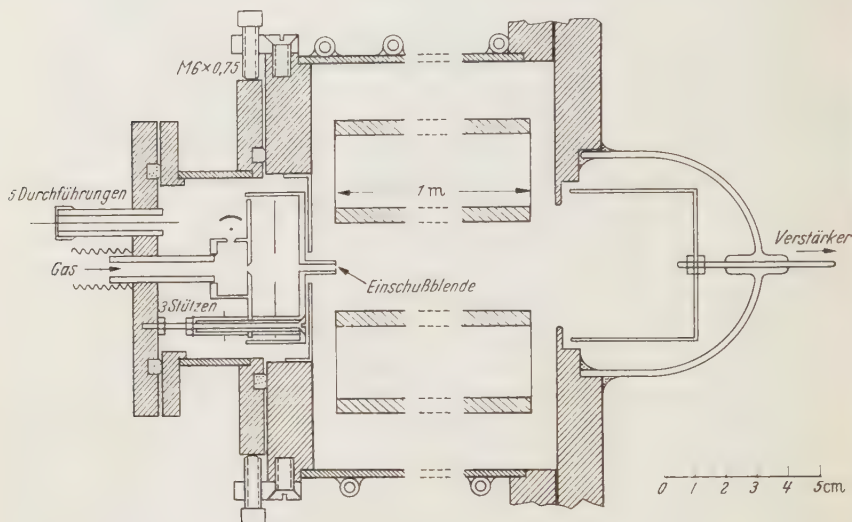


Fig. 8. Ionenquelle und Auffänger

unterzogen. Sie sind an drei Stellen gehalten, die Halterungen bestehen aus 1 cm starken Ergoplastplatten. An ihnen sind die Stäbe mittels aufgesetzter Messingklötzchen justierbar angeschraubt. Die Justierung der Stababstände erfolgt mit kreuzförmigen Lehren, deren Schenkel eine Stärke von 1,073 cm haben. Zusammen mit dem gemittelten Stabdurchmesser von 3,389 cm erhält man einen (rechnerischen) Feldradius von 1,461 cm.

In einigen cm Abstand vom Systemende befindet sich ein großflächiger Auffänger für den anschließenden Schwingkondensator-Verstärker, welcher mit einem Schreiber verbunden ist. Bei einem Eingangswiderstand von $10^{10} \Omega$ stehen Meßbereiche von 10^{-10} , 10^{-11} , 10^{-12} A Vollausschlag zur Verfügung. Ein Einfluß der Hochfrequenzamplitude auf den Nullpunkt des Schwingkondensator-Verstärkers konnte fast ganz unterdrückt werden.

Die Hochfrequenz wird in einer fremderregten Gegentaktstufe erzeugt, deren Schwingkreiskapazität das Vierpolsystem bildet (Fig. 9).

Das überlagerte Gleichfeld U wird über induktive Spannungsteiler direkt aus der Hochfrequenz erzeugt. Die verwendete Schaltung braucht zwar gegenüber der in den Arbeiten^{2,10} verwandten zwei Hochspannungskondensatoren mehr, hat aber den Vorteil, daß die abgegriffene Gleichspannung eine lineare Kennlinie bezüglich des Abgriffs an R hat. Die Regelung und Symmetrisierung des Gleichfeldes geschieht mit den eingezeichneten Widerständen (Helipots), je einem für die Komponenten U^+ und U^- . Dabei entspricht der Änderung eines Helipots um einen Skalenteil eine des effektiven Gleichfeldes um $10^{-4} \cdot U$. Die Stabilisierung der Hochfrequenzamplitude erfolgt durch Regelung

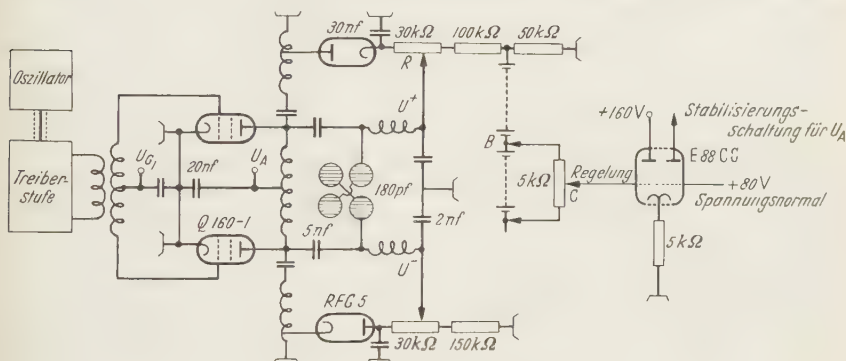


Fig. 9. Elektrische Schaltung

der Anodenspannung. Die HF-Amplitude wird auf $\pm 1,5 \cdot 10^{-4}$ ihres Sollbetrages konstant gehalten und kann in weiten Grenzen mit verschiedener Geschwindigkeit automatisch geändert werden.

Ein besonderes Problem bildet die Symmetrisierung des Feldes, d.h. die Forderung, daß die Achse des Vierpolsystems stets auf Erdpotential liegen soll. Denn die Einschubbedingungen werden modifiziert, wenn z.B. die Ionenquelle auf Erdpotential liegt, die Vierpolachse aber auf $+100$ V. Man wird also darauf achten, daß sowohl U als auch V symmetrisiert sind. Hierbei ist die HF-Amplitude V für eine direkte Kontrollmessung schon relativ hoch (4 kV) und gleichzeitig die Kapazität des Systems klein. Es wurde daher an einem Ende des Systems ein 30 cm langer Draht mittels kleiner Scheiben in der Feldachse aufgespannt und die Hochfrequenz so eingestellt, daß die Spannung an diesem Draht ein Minimum wurde. Da eine Unsymmetrie des Feldes hauptsächlich die Anfangsbedingungen der Ionenbewegungen beeinflusst, ändert sich nichts an der Trennung der Ionen, lediglich die Transmission wird verschlechtert.

3. Experimente und Ergebnisse

a) Messungen bei niedrigem Auflösungsvermögen ($m/\Delta m < 80$). Ein weites Gebiet der Anwendungen von Massenspektrometern beruht auf der Möglichkeit, mit ihnen relative Häufigkeiten von Massen in Massengemischen messen zu können. Im Falle des elektrischen Massenfilters

wäre der am Auffänger gemessene Ionenstrom ein relatives Maß für die Häufigkeit einer Masse, vorausgesetzt, daß zwischen ihm und dem in

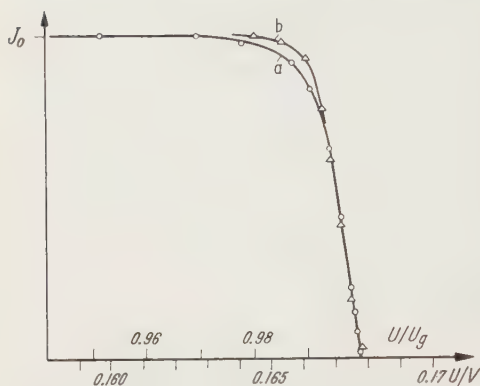


Fig. 10. Ionenstrom in Abhängigkeit vom überlagerten Gleichfeld U , gemessen an (a) CH^+ , $\Phi = 0,45 \text{ mm}$, (b) CH_3^+ , $\Phi = 0,30 \text{ mm}$

das Filter eingeschossenen Strom eine eindeutige, reproduzierbare Beziehung besteht. Dies ist aber bei Transmission 100% sicher der Fall.

Hierzu wurden am Methanspektrum folgende Versuche gemacht: Es wurde die Intensität der Linien 13 und 15 in Abhängigkeit vom überlagerten Gleichfeld gemessen. Das Ergebnis zeigt Fig. 10 (mit normiertem Ionenstrom I_0). Deutlich voneinander getrennt erscheinen der Bereich II mit seiner linearen Intensitätszu-

nahme vom Bereich I, in dem eine weitere Erniedrigung des Gleichfeldes U , d. h. Verbesserung der Stabilisierungseigenschaften, keinen weiteren Intensitätsanstieg mehr bewirken kann, da die Transmission 100%

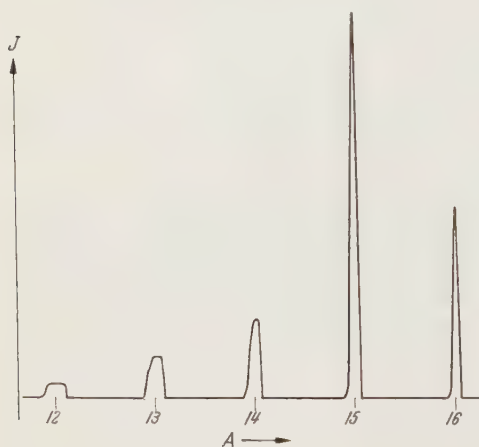


Fig. 11. Methanspektrum mit Übergang von Bereich I nach II

bereits bei etwa $0,98 \cdot U/U_{\text{grenz}}$ erreicht ist. — Der Übergang von Bereich I nach II kann aber auch an den Linien selbst gesehen werden, da bei der angewandten Art der Gleichfelderzeugung U/V nicht völlig konstant ist, sondern mit wachsendem V , also zu höheren Massen hin, ein wenig zunimmt. Man erkennt dies deutlich an Fig. 11, einem Methanspektrum. Hier liegt bei Masse 12 und 13 der Arbeitspunkt noch im Bereich I und verschiebt sich mit höheren Massen nach II, erkenntlich an den höheren Auflösungsvermögen der Linie 16, ihrer Dreiecksform und der zunehmenden Verfälschung der wahren Häufigkeitsverhältnisse. Hat die Linie CH ($A=13$) noch die Transmission 100%, so fehlen an CH_2 4%, an CH_3 30% und an CH_4 schon 70%. Diese Verfälschung ist an sich kein spezifisches Zeichen für den Bereich II,

kenntlich an den höheren Auflösungsvermögen der Linie 16, ihrer Dreiecksform und der zunehmenden Verfälschung der wahren Häufigkeitsverhältnisse. Hat die Linie CH ($A=13$) noch die Transmission 100%, so fehlen an CH_2 4%, an CH_3 30% und an CH_4 schon 70%. Diese Verfälschung ist an sich kein spezifisches Zeichen für den Bereich II,

sondern wird erst dadurch bewirkt, daß U/V nicht exakt konstant ist, was allerdings nur im Bereich II die Intensität beeinflusst.

Die Änderung von U/V wird hervorgerufen durch die Krümmung der Kennlinie der Diode, die das Gleichfeld U^+ erzeugt. α wurde zu $0,038 \pm 0,002$ bestimmt und später verbessert.

Massenverhältnisse und Reproduzierbarkeit. Für die Anwendung des Massenfilters als Massenspektrometer ist es wichtig zu wissen, wie genau Häufigkeitsverhältnisse reproduziert werden. Zur Beantwortung dieser Frage wurde das Methanspektrum mehrere Male hintereinander durchgeführt, wobei gleichzeitig das Auflösungsvermögen geändert wurde. Da aus Untersuchungen an Elektronenstoß-Ionenquellen magnetischer Massenspektrometer bekannt ist, daß die Häufigkeitsverhältnisse von der Geometrie der Ionenquelle, ihrer Temperatur und den angelegten Spannungen mehr oder weniger abhängen, wurde während dieses Versuches daran nichts geändert. Dennoch stieg im Verlauf des rund 75 min-Versuches die Intensität um 9%. Dieser langfristige Anstieg ist bei der Berechnung der relativen Häufigkeiten berücksichtigt. Eins der Spektren zeigt Fig. 12, die Ergebnisse der Häufigkeitsmessungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt:

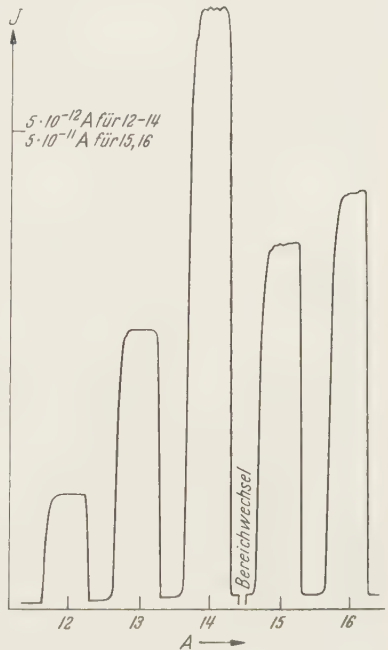


Fig. 12. Methanspektrum (Spektrum D der Tabelle 2)

Tabelle 2

Masse	A	B	C	D	E	Mittel und mittlere Fehler
16	100					
15	86,6	87,3	87,3	87,0	87,2	$87,18 \pm 0,15$
14	13,8	14,3	14,4	14,5	14,5	$14,30 \pm 0,13$
13	6,35	6,48	6,53	6,58	6,59	$6,51 \pm 0,05$
12	2,65	2,63	2,60	2,60	2,60	$2,62 \pm 0,02$
$m/\Delta m$ bei Masse 16	46	47	45	30	22	

Die Unterschiede in den gemessenen Häufigkeiten sind so klein, daß sie sich zwanglos durch kleine Schwankungen im Betrieb der Ionenquelle

und des Nachweisverstärkers sowie der Ablesegenauigkeit an der Schreiberkurve erklären lassen. Ein Einfluß des Vierpolfeldes ist bei diesen Messungen nicht zu erkennen.

Daß der Einfluß der *Ionenquelle* auf die gemessenen Häufigkeiten recht groß ist, veranschaulicht Tabelle 3. In der ersten Spalte stehen die an einem Consolidatet-21-102-Massenspektrometer¹² gemessenen Häufigkeitsverhältnisse des Methanspektrums, in der zweiten die eines Westinghouse-LV-Massenspektrometers¹³ bei verschiedener Elektronen-Beschleunigungsspannung. Es folgen Messungen von OSBERGHAUS und TAUBERT¹⁴ und am Massenfilter erhaltene Ergebnisse.

Tabelle 3

Masse	Consolidatet		WESTINGHOUSE		OSBERGHAUS	V. ZAHN
16	100					
15	84,8	85,9	75,4	76,0	80,5	87,2
14	15,8	16,1	7,52	7,40	10,5	14,3
13	7,84	8,09	2,93	2,93	4,4	6,51
12	2,36	2,80	0,82	0,96	1,2	2,62
Elektronenenergie						
	50	70	50	75 eV		

Weiterhin wurde am Häufigkeitsverhältnis der Massen 12 und 13 genauer nachgeprüft, ob dieses Verhältnis vom Auflösungsvermögen unabhängig ist. Es wurde das Auflösungsvermögen zwischen 16 und 80, also um den Faktor 5, variiert und das Verhältnis I_{12}/I_{13} bestimmt.

Tabelle 4

$m/\Delta m$ bei Masse 13	17,2	21,5	21,5	29,2	29,4	29,9	30,2	30,2	41,8	53,7	63,4	80,2
$m/\Delta m$ bei Masse 12	15,9	19,6	20,0	26,1	25,7	26,0	26,8	27,1	34,9	41,5	47,5	56,5
I_{12}/I_{13} in %	39,5	39,3	39,6	39,4	39,9	40,5	39,8	41,7	39,6	40,1	40,2	39,6

Der Mittelwert der Messungen ist

$$I_{12}/I_{13} = 0,399 \pm 0,002 \quad (m/\Delta m = 16 \dots 80).$$

Ein systematischer Gang des Häufigkeitsverhältnisses mit dem Auflösungsvermögen ist nicht zu erkennen; der Bereich I ist also durchaus dazu geeignet, in ihm Häufigkeitsmessungen durchzuführen. Ihre Güte hängt von der Konstanz der Ionenquelle und des Nachweisverstärkers ab, nicht aber vom Vierpolfeld.

¹² Mass Spectral Data, Americ. Petrol. Inst. Research Project, Serial No. 1.

¹³ Mass Spectral Data, Americ. Petrol. Inst. Research Project, Serial No. 60.

¹⁴ OSBERGHAUS, O., u. R. TAUBERT: Z. phys. Chem. N. F. **4**, 5/6 (1955).

Einfluß des Gasdruckes. Im Unterschied zum magnetischen Massenspektrometer gestattet es das Massenfilter, bei höheren Restgasdrücken zu arbeiten. Denn die Eigenschaft eines Ions, stabil oder instabil zu sein, wird durch einen Stoß mit einem Restgasmolekül in erster Näherung nicht geändert (abgesehen von Umladungen). Wir erwarten daher, daß die charakteristischen Linienverbreiterungen durch Restgas, wie sie von magnetischen Massenspektrometern her bekannt sind¹⁵, beim Massenfilter wesentlich schwächer sind.

Zur Untersuchung der Linienflügel wurden in einem empfindlichen Meßbereich der Fuß einer Linie bei einem Druck von $8,5 \cdot 10^{-5}$ Torr und dem Auflösungsvermögen 40 genau gemessen (Fig. 13). Anschließend wurde durch verstärkten Einlaß des Testgases Methan der Gasdruck in der ganzen Apparatur auf $6,5 \cdot 10^{-4}$ Torr erhöht, wobei keine Verbreiterung der Linie eintrat.

Zur Bestimmung des Gasdruckes, bei dem man den größten Ionenstrom auf den Auffänger bekommt, wurde die Ionenquelle vom Vierpolfeld durch Blenden getrennt. In Fig. 14 sind die Drücke in beiden Räumen bei Einlaß von Ammoniak, sowie die Intensität der Linie 16 am Auffänger aufgetragen gegen den Druck im Vorratsbehälter des Gaseinlaßsystems. Der Laufweg der Ionen im höheren Druck der Ionenquelle war bei diesem Versuch 13 cm, im Feldraum etwa 150 cm. Wir erhielten maximale Intensität bei einem Druck in der Ionenquelle von $3,4 \cdot 10^{-4}$ Torr (freie Weglänge der untersuchten Ionen = 14 cm). Hierbei stellte sich im Feldraum ein Druck von $1,7 \cdot 10^{-5}$ Torr ein (freie Weglänge = 280 cm).

Einfluß der Einschubbedingungen auf den Bereich I. Eine wichtige Frage ist, bis zu welchem Auflösungsvermögen sich der Bereich I erstreckt. Man entnimmt der Fig. 11 und den Kurven der Fig. 10, daß er hier experimentell bis zum Auflösungsvermögen 80 reicht. Dies ist leider sehr viel weniger, als aus Fig. 5 theoretisch für die verwendete Blende von $\Phi = 0,3$ mm abzuleiten ist. Außerdem sehen wir, daß diejenige Flanke jeder Linie, die zu niedrigerer Masse zeigt — es ist die, bei der der zugehörige Arbeitspunkt durch die Y-Stabilitätsgrenze läuft —, sehr viel flacher und runder ist als die andere. Ersichtlich hängen beide Effekte eng zusammen, denn wäre die Flanke steiler, so würde man auch bei schmälere Linien, d. h. höherem $m/\Delta m$, Trapezkurven erhalten.

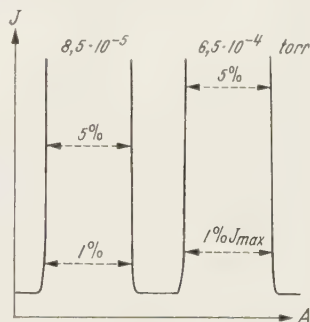


Fig. 13. Linienflügel bei verschiedenem Gasdruck, gemessen an Masse 15 (CH_3) bei $m/\Delta m = 40$

¹⁵ EHRENBURG, H.: Z. Physik **134**, 317 (1953).

Um diesen Befund zu untersuchen, kann man die maximalen Amplituden berechnen, die Ionen in beiden Komponenten haben, die mit Radialgeschwindigkeiten ins Vierpolfeld eintreten. Die Fig. 15 erhält man unter Verwendung der Parameter $r_0 = 14,6$ mm, $\nu = 4$ Mhz, $A = 16$ und den Einschubbedingungen $x_0 = y_0 = 0,1$ mm, $\dot{x}_0 = \dot{y}_0 \triangleq 0 \dots 1,6$ eV. Aufgetragen sind die Maximalamplituden in X- und Y-Richtung für

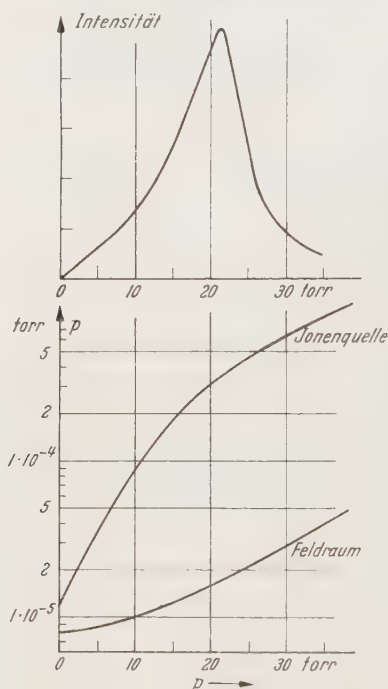


Fig. 14. Ionenstrom am Auffänger in Abhängigkeit vom Gasdruck

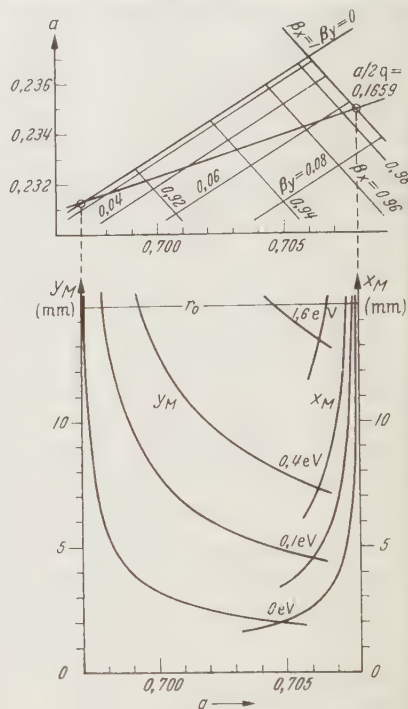


Fig. 15. Maximale Schwingungsamplituden bei $x_0 = y_0 = 0,1$ mm und $\dot{x}_0, \dot{y}_0 \triangleq 0$ bis 1,6 eV

den Fall, daß die Arbeitspunkte auf der Massengerade mit $U/V = a/2q = 0,1659$ liegen. Sie liefert das höchste Auflösungsvermögen, bei dem noch Transmission 100% gefunden wurde. — Qualitativ sieht man, daß tatsächlich die Amplituden in Y-Richtung durch Radialenergien stärker wachsen als die in X-Richtung, d.h. die zugehörige Linienflanke noch flacher wird. Quantitativ aber muß man eine Radialenergie der Größe 1 eV voraussetzen, um hieraus erklären zu können, daß die Transmission schon bei $m/\Delta m > 80$ unter 100% absinkt.

Es wurden verschiedene Versuche unternommen, die Ursache dieser hohen Radialenergie zu ergründen, doch führten sie zu keinem Ergebnis. Möglicherweise wird der Effekt durch das Übergangsfeld zwischen geordneter Einschubblende und richtigem Vierpolfeld verursacht.

b) Messungen bei hohem Auflösungsvermögen. Das theoretisch abgeleitete Auflösungsvermögen wurde experimentell erreicht. Fig. 16a zeigt das Dublett $O^{16}-C^{12}H_4^1$ mit einem Auflösungsvermögen 1500. Die verwendete Beschleunigungsspannung der Ionen war 68 V, wobei die Ionen $n = 140$ HF-Perioden im Vierpolfeld verweilen. Aus Gl. (23) folgt ein $n_{\min} = 135$, so daß deren Gültigkeit auch bei diesem Auflösungsvermögen gezeigt ist. Der Druck in der Ionenquelle und im Feldraum betrug $4 \cdot 10^{-5}$ Torr. Fig. 16b zeigt dieses Dublett bei geringerer Auflösung in einem zehnfach unempfindlicheren Meßbereich zur Verbesserung des Untergrundes.

Zur Erprobung der Apparatur wurde die absolute Massendifferenz des Dubletts $O^{16}-C^{12}H_4^1$ bei fester Frequenz mittels Änderung von U/V gemessen, wobei in diesem engen Regelbereich U/V als konstant angenommen werden darf. Dann ist die Gleichspannung U der fokussierten Masse streng proportional, und es gilt für das obige Dublett

$$\Delta A = 16,00 \cdot \frac{U_{CH_4} - U_0}{U_0}.$$

Zur genauen Messung der Spannungsdifferenz wird man die Spannung U_0 durch eine konstante Hilfsspannung kompensieren. Da U_0 selbst mit 670 V dafür unbequem

groß ist, wurde die ganze Messung mit etwa $U_0/3$ durchgeführt. Aus einer Serie von 9 Dublettmessungen ergab sich auf diese Weise

$$\Delta A = 36,7 \pm 0,5 \text{ mME.}$$

Die bisher besten mit magnetischen Massenspektrographen gemessenen Werte für diesen Dublettabstand¹⁶⁻¹⁸ liegen zwischen

$$\Delta A = 36,419 \text{ und } 36,370 \text{ mME.}$$

In einer weiteren Messung wurde durch Einlaß eines Sauerstoff-Ammoniak-Gemisches in die Ionenquelle das Dublett $O^{16}-N^{14}H_2^1$ erzeugt.



Fig. 16 a u. b. Das Dublett Sauerstoff-Methan bei $p = 4 \cdot 10^{-6}$ Torr

¹⁶ OGATA, K., u. H. MATSUDA: Phys. Rev. **89**, 27 (1953).

¹⁷ MATTAUCH, J., u. R. BIERI: Z. Naturforsch. **9a**, 303 (1954).

¹⁸ SCHIERSTEDT, G. v., H. EWALD, H. LIEBL u. G. SAUERMAN: Z. Naturforsch. **11a**, 216 (1956).

Wegen der gegenüber dem obigen Dublett verkleinerten Massendifferenz wurde eine größere Anzahl von Einzelmessungen benutzt. Aus 29 hintereinander durchfahrenen Dubletts ergab sich

$$\Delta A = 23,4 \pm 0,4 \text{ mME.}$$

Aus massenspektrographischen Messungen¹⁹ folgt

$$\Delta A = 23,8152 \text{ mME,}$$

aus Kernumwandlungsdaten²⁰

$$\Delta A = 23,808 \text{ mME.}$$

Es liegt nahe, eine Dublettmessung bei konstanten Spannungen mittels Frequenzänderung zu versuchen. Da aber die hierzu notwendige Frequenzänderung in der Größenordnung ein Promille liegt, macht dies sicher eine gleichlaufende Nachstimmung des Leistungskreises erforderlich, da bei der aus Gründen der Leistungersparnis möglichst hohen Kreisgüte andernfalls die Stabilisierungsschaltung sehr stark belastet würde.

Ferner wurde in einem Versuch die Spannung U_{grenz} genau bestimmt, bei der die Intensität der Masse 15 (CH_3) gerade verschwindet. Sie wurde um 2% größer gefunden als die aus

$$U_{\text{grenz}} = \frac{0,23699 \cdot m \cdot \omega^2 \cdot r_0^2}{8e} \quad (\text{siehe 6})$$

berechnete. Dabei hat das berechnete U_{grenz} einen Fehler von $\pm 0,5\%$, der im wesentlichen von der Unsicherheit des r_0 -Wertes herrührt. Das gemessene U_{grenz} ist auf $\pm 0,2\%$ genau bekannt.

Da die Ableitung des berechneten U_{grenz} streng nur für ein Feld gilt, dessen Elektroden Hyperbelschalen sind, kann man aus diesem Ergebnis schließen, daß die verwendete Stabanordnung die Feldgradienten des idealen Vierpolfeldes quantitativ gut annähert. Qualitativ gibt jede symmetrische, quadratische Anordnung beliebiger Elektroden in einer gewissen Umgebung der Symmetrieachse ein ideales Vierpolfeld. Aber in diesem Feld sind die Feldgradienten nicht quantitativ berechenbar, da es keinen definierten Feldradius r_0 mehr gibt. Es ist daher nicht selbstverständlich, daß bei der gewählten Stabgeometrie der (willkürlich) als Feldradius r_0 angenommene Abstand von Staboberfläche zur Feldachse so genaue Voraussagen gestattet.

III. Das elektrische Massenfilter als Isotopentrenner

1. Einleitung

Eine Anwendung des Massenfilters zur Isotopentrennung ist möglich, wenn Ionenbündel mit großem Querschnitt und großer Stromdichte

¹⁹ SCOLMAN, T. T., K. S. QUISENBERRY u. A. O. NIER: Phys. Rev. **100**, 1245, E 10 (1955).

²⁰ MATTAUCH, J., L. WALDMANN, R. BIERI u. F. EVERLING: Z. Naturforsch. **11a**, 525 (1956).

getrennt werden können. Das bisher beschriebene Verfahren eignet sich dazu nicht, da dann die Transmission viel zu klein ist ($10^{-2} \dots 10^{-3}$). Eine gute Transmission erreicht man nach den Ergebnissen des Abschnittes I, 5 nämlich nur für die Ionen, die in der Nähe der Achse und unter nicht zu großem Winkel gegen die Achse in das Vierpolfeld eintreten. Alle anderen können nur bei günstiger Einschubphase das Feld durchlaufen und tragen nicht mehr wesentlich zum Auffängerstrom bei. Eine Abschätzung für die größte Einschubblende, die noch die Transmission 100% ergibt, lautet bei achsenparallelem Einschub $\Phi = r_0 / |\bar{m}/\Delta m|$ (21). Für ein Auflösungsvermögen 100 bei $r_0 = 1,5$ cm erhält man $\Phi = 1,5$ mm. Die Verhältnisse sind in Wirklichkeit sogar noch ungünstiger, da die Ionenbündel bei großer Stromdichte eine beträchtliche Divergenz haben, die den ausnutzbaren Teil der eingeschossenen Ionen weiter verkleinert.

Zur Isotopentrennung muß ein anderer Arbeitspunkt des Massenfilters gewählt werden, der eine wesentlich größere Einschubblende auszunutzen gestattet. Am günstigsten ist das Verhältnis von Einschubamplitude und Maximalamplitude in der Nähe des Arbeitspunktes ($a=0$; $q=0,6$). Dort lassen sich ausgedehnte Ionenbündel auch bei großer Stromdichte fokussieren. Allerdings ist diese Fokussierung nicht massenabhängig. Eine Filterwirkung kommt erst unter dem Einfluß eines zusätzlichen Resonanzfeldes zustande.

2. Die Ionenbewegung im Vierpolfeld unter dem Einfluß eines Zusatzfeldes

In Abschnitt I, 4 wurde das Frequenzspektrum der Ionenbewegung diskutiert (11). Wichtig ist die Tatsache, daß β und damit die Grundfrequenz ω_0 bei gegebenen Feldparametern allein eine Funktion der Masse ist. Man wählt daher die Frequenz des Zusatzfeldes so, daß sie mit der Bewegungsfrequenz eines Isotops übereinstimmt. Alle Ionen dieses Isotops sind in Resonanz und werden — auch durch ein sehr schwaches Zusatzfeld — zu so großen Amplituden aufgeschaukelt, daß sie den Auffänger nicht mehr erreichen können. Die Nachbarmassen machen dagegen Schwebungen und können das Filter passieren, wenn die Schwebungsamplitude nicht zu groß wird.

Das Zusatzfeld kann ein Vierpolfeld oder ein homogenes Feld sein. Die Verhältnisse sind bei letzterem besonders übersichtlich; denn bei einem homogenen Feld in x -Richtung bleiben die Bewegungsgleichungen für y und z ungeändert, während man für x eine inhomogene Mathieusche Differentialgleichung erhält.

$$m\ddot{x} + 2e(U + V \cdot \cos \omega t) \cdot x/r_0^2 = eE' \cdot e^{i\omega' t}. \quad (27)$$

Ihre Normalform lautet

$$x'' + (a - 2q \cdot \cos 2\xi) x = \alpha \cdot e^{i \frac{\omega'}{\omega} 2\xi} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{4eE'}{m\omega^2}. \quad (28)$$

Die allgemeine Lösung setzt sich aus der Lösung der homogenen Gleichung und einer partikulären Lösung der inhomogenen Gleichung zusammen; d.h. der ursprünglichen Schwingung wird eine weitere überlagert, die vom Zusatzfeld herrührt und hier allein interessiert. Eine partikuläre Lösung lautet²¹

$$x_p = \frac{\alpha}{W} \left\{ x_{II} \sum_{-\infty}^{+\infty} c_{2s} \frac{e^{2i \left(s + \frac{\beta}{2} + \frac{\omega'}{\omega} \right) \xi}}{2i \left(s + \frac{\beta}{2} + \frac{\omega'}{\omega} \right)} + x_I \sum_{-\infty}^{+\infty} c_{2s} \frac{e^{-2i \left(s + \frac{\beta}{2} - \frac{\omega'}{\omega} \right) \xi}}{2i \left(s + \frac{\beta}{2} - \frac{\omega'}{\omega} \right)} \right\}. \quad (29)$$

Dabei bedeutet x_I, x_{II} ein Fundamentalsystem der homogenen Gleichung (3) und W die Wronskische Determinante. Wenn ω' mit einer der Frequenzen des Bewegungsspektrums übereinstimmt, z.B. $\omega' = (s' + \beta/2) \cdot \omega$, erhält man die Resonanzlösung

$$x_p = \frac{\alpha}{W} \left\{ x_{II} \sum_{-\infty}^{+\infty} c_{2s} \frac{e^{2i \left(s + \frac{\beta}{2} + \frac{\omega'}{\omega} \right) \xi}}{2i \left(s + \frac{\beta}{2} + \frac{\omega'}{\omega} \right)} + \right. \\ \left. + x_I \sum_{\substack{-\infty \\ s \neq s'}}^{+\infty} c_{2s} \frac{e^{-2i \left(s + \frac{\beta}{2} - \frac{\omega'}{\omega} \right) \xi}}{2i \left(s + \frac{\beta}{2} - \frac{\omega'}{\omega} \right)} + x_I \cdot c_{2s'} \cdot \xi \right\}. \quad (30)$$

Für große ξ überwiegt der letzte Term

$$x_p \approx \frac{\alpha \cdot c_{2s'}}{W} \cdot \xi \cdot x_I = \frac{2eE' c_{2s'}}{m\omega W} \cdot t \cdot x_I(t), \quad (31)$$

der eine Schwingung mit linear ansteigender Amplitude beschreibt. Der Anstieg ist der Amplitude des Zusatzfeldes proportional und am stärksten bei der Resonanz mit der Grundwelle ($s' = 0$), da die c_{2s} mit wachsendem s schnell kleiner werden.

In der Nähe der Resonanz gilt Gl. (29). Es überwiegt das Glied, dessen Nenner sehr klein ist, und man erhält für $\Delta\omega' = (s' + \beta/2) \cdot \omega - \omega'$

$$x_p \approx \frac{\alpha \cdot c_{2s'}}{W} \cdot \frac{e^{-2i \frac{\Delta\omega'}{\omega} \xi}}{2i \frac{\Delta\omega'}{\omega}} \cdot x_I = \frac{2eE' \cdot c_{2s'}}{im\omega W} \cdot \frac{1}{\Delta\omega'} \cdot e^{-i\Delta\omega' t} \cdot x_I(t). \quad (32)$$

Das bedeutet eine Schwebung mit der Frequenz $\Delta\omega'$. Die Schwebungsamplitude ist der Stärke des Zusatzfeldes proportional und um so größer, je mehr man sich der Resonanz nähert.

²¹ KOTOWSKI, G.: Z. angew. Math. Mech. **23**, 213 (1943).

Beim Aufschaukeln mit der Grundfrequenz wird das Verhalten der Ionen bereits ausreichend beschrieben, wenn man alle c_{2s} außer c_0 vernachlässigt (31), (32). Die gleiche Näherung ergibt sich, wenn man den periodischen Anteil in der Mathieuschen Differentialgleichung durch eine geeignet gewählte konstante Kraft ersetzt. Man erhält dann die Bewegung eines elastisch an die Ruhelage $x=0$ gebundenen Ions unter dem Einfluß eines elektrischen Wechselfeldes.

Aus diesen Berechnungen ergeben sich einige wichtige Folgerungen für den Betrieb des Massenfilters.

a) Wenn ein Isotop in Resonanz ist, machen die benachbarten Massen Schwebungen, deren Amplituden kleiner als r_0 bleiben müssen, damit die Ionen das Feld durchlaufen können. Je kleiner der relative Massenunterschied der Ionen ist, um so größer wird die Schwebungsamplitude. Zum Ausgleich kann man die Amplitude des Zusatzfeldes klein wählen.

b) Im Resonanzfall wächst die Schwingungsamplitude linear mit der Zeit an, im Gegensatz zur Ionenbewegung im instabilen Gebiet, wo die Amplituden exponentiell zunehmen. Die Ionen müssen also längere Zeit im Feld verweilen, bis ihre Amplituden soweit aufgeschaukelt sind, daß sie auf die Elektroden treffen. Die Laufzeit im Feld muß ferner um so größer gewählt werden, je schwächer das Resonanzfeld gemacht wird.

c) Die optimale Laufzeit ergibt sich aus einem Vergleich der Ionenbewegung im Resonanzfall und im Schwebungsfall. Bis etwa zur halben Schwebungsdauer nehmen für beide die Amplituden zu, erst dann beginnt die Resonanzamplitude zu überwiegen. Die Versuche bestätigen, daß die Laufzeit nicht wesentlich kürzer als die Dauer einer Schwebung sein darf. Bei vorgegebener Frequenz und Länge des Fokussierungsfeldes begrenzt diese Bedingung die Beschleunigungsspannung.

3. Aufbau der Apparatur

Für die Dimensionierung des Vierpolsystems ergeben sich folgende Forderungen:

a) Das System soll großen Querschnitt haben und mit großer Fokussierungsspannung betrieben werden, damit eine möglichst große Einschußblende verwendet werden kann.

b) Die Beschleunigungsspannung der Ionen soll groß sein, damit die Raumladung im Strahl klein bleibt.

c) Die Länge des Systems, die Frequenz der Wechselspannung und die Beschleunigungsspannung müssen so gewählt werden, daß die Ionen eine ausreichende Zeit lang im Feld bleiben.

Alle genannten Forderungen sind miteinander verträglich; jedoch sind ihrer Erfüllung aus Leistungsgründen Grenzen gesetzt. Bei vorgegebener Beschleunigungsspannung ist es günstig, das Massenfilter lang zu machen, da man dann mit kleiner Frequenz auskommt, die mit der 5. Potenz in die Leistung eingeht.

Für die Versuchsanordnung wurden folgende Größen gewählt: Länge des Systems 3 m, Elektrodenabstand $2 \cdot r_0 = 3$ cm (Kapazität $C = 450$ pF), Frequenz $\nu = 2,56$ MHz. Man braucht bei Mg ($A = 24, 25, 26$), mit dem ein großer Teil der Versuche durchgeführt wurde, und bei einer Kreisgüte von $Q = 400$ eine HF-Leistung von $N = 0,3$ kW.

Die Schaltung zur Erzeugung der verschiedenen elektrischen Felder zeigt Fig. 17. Das Vierpolensystem sitzt als Kapazität in einem Schwingkreis. Die Gleichspannung wird durch Gleichrichten eines Teiles der HF erzeugt und über Drosseln auf das System gegeben. Man erhält

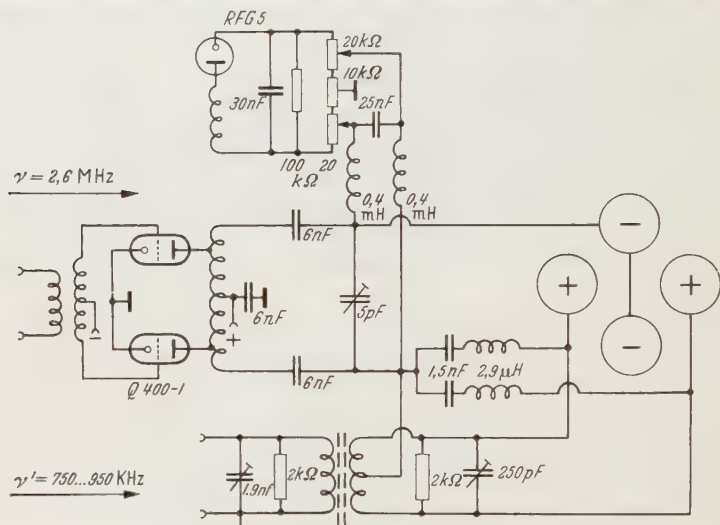


Fig. 17. Elektrische Schaltung

dadurch ein ausreichend konstantes Verhältnis U/V bei einer Änderung von V . In der Mitte des stabilen Bereiches sind für Mg HF-Amplituden von 2 bis 3 kV und Gleichspannungen von 100 bis 300 V erforderlich.

An die beiden x -Elektroden wird über ein Bandfilter symmetrisch zu den anderen Elektroden die Zusatzspannung V' gelegt. Das Bandfilter ist an den Frequenzgang des vorgeschalteten Verstärkers so angepaßt, daß sich die Frequenz des Zusatzfeldes ν' zwischen 750 und 950 kHz bei konstanter Amplitude verändern läßt. Die Größe der Zusatzspannung wurde meist zwischen 40 und 100 V gewählt.

Die Felder, denen die Ionen im Massenfilter ausgesetzt sind, entsprechen nicht genau den in der Theorie angenommenen Feldern. Das Hauptfeld wird durch Elektroden mit kreisförmigem Querschnitt angenähert. Das Zusatzfeld ist nicht homogen. Sein Potential enthält auch höhere Potenzen von x und y und gemischte Glieder. Die Versuchsergebnisse werden aber durch die lineare Näherung schon hinreichend

genau wiedergegeben. Die gemischten Glieder bedeuten eine Kopplung der Schwingungen in x - und y -Richtung. Sie haben keinen meßbaren Einfluß. Weitere Feldfehler können auftreten, wenn das System mechanisch nicht genau genug gearbeitet oder justiert ist. Nach Abschnitt II, 1 muß zur Trennung von Mg die relative Genauigkeit $(\Delta r_0/r_0) < 1\%$ sein.

Als Ionenquelle dient ein magnetisch stabilisierter Niedervoltbogen²². Die Energie der Ionen ist nicht homogen; doch spielt das auch bei kleinen Beschleunigungsspannungen keine Rolle, da das Massenfilter unabhängig von der Energie der Ionen arbeitet.

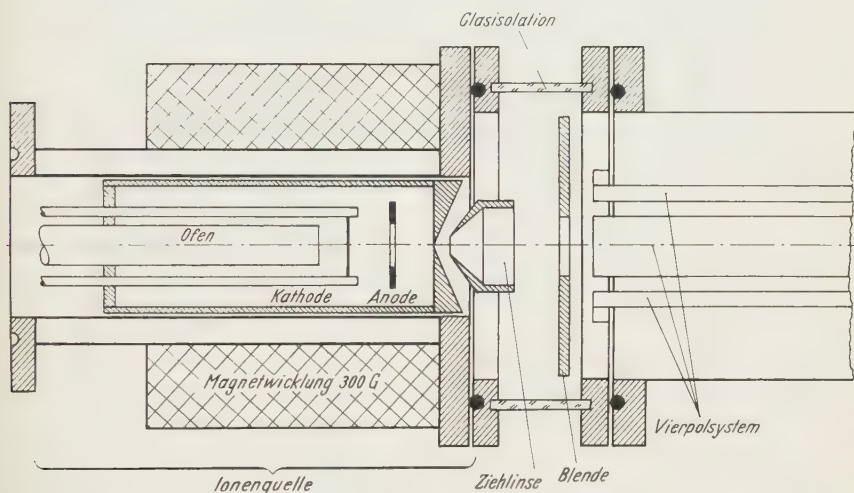


Fig. 18. Aufbau der Ionenquelle

Die Ionen werden mit Hilfe einer Ziehelektrode aus der Ionenquelle herausgezogen und können entweder durch ein Rohrlinsensystem oder unmittelbar in das Vierpolfeld eingeschossen werden. Das Linsensystem erlaubt eine Abbildung der Ionenaustrittsöffnung auf den Anfang des Vierpolfeldes; doch haben die Versuche gezeigt, daß höhere Ströme am Auffänger erzielt werden, wenn man auf das Linsensystem verzichtet und das Vierpolfeld bis nahe an die Ionenquelle vorzieht, von der es nur durch die Beschleunigungselektrode und eine Blende getrennt ist (Fig. 18).

Das Vakuum im Feldraum braucht nicht besonders gut zu sein, wie bereits im Abschnitt II, 3 gezeigt wurde. Die bisherigen Versuche ergeben, daß ein Druck von 10^{-4} Torr ausreicht, da die starke Fokussierung eine Gasstreuung um kleine Winkel zuläßt, ohne daß das Auflösungsvermögen beeinträchtigt wird. Eine Verbesserung des Vakuums erhöht lediglich etwas die Transmission der stabilen Ionen.

²² PAULY, H.: Diplomarbeit Bonn 1955.

4. Die Fokussierung großer Ionenströme

Zunächst wurde versucht, den Durchsatz des Massenfilters ohne gleichzeitige Trennung der Isotope so groß wie möglich zu machen. Dabei muß man den günstigsten Arbeitspunkt finden und so viel Ionen wie möglich einschießen.

Die Wahl des Arbeitspunktes ergibt sich bereits aus früheren Messungen³. Man arbeitet zweckmäßig in der Mitte des stabilen Bereiches in der Nähe der q -Achse (z.B. $a=0,08$; $q=0,6$). Die anliegenden Spannungen sind dann $U=140$ V, $V=2,1$ kV. Das Linsensystem wurde nur bei den ersten Versuchen verwandt, später immer die Anordnung der Fig. 18 benutzt.

Der Auffängerstrom hängt natürlich stark von der Beschleunigungsspannung ab, für die als einzige einschränkende Bedingung die Forderung gilt, daß die Laufzeit der Ionen innerhalb des Feldes so groß wie die Dauer einer Schwebung sein soll. Bei den vorliegenden Felddaten sollte die Energie von Ionen der Masse 25 daher beim Eintritt in das Massenfilter nicht größer als 2,0 keV sein. Die größten Auffängerströme unter Beachtung dieser Forderung wurden bei folgenden Bedingungen erzielt:

Spannung an der Ionenquelle	+ 2,4 kV,
Spannung an der Beschleunigungselektrode	— 3,0 kV,
Spannung an der Blende	+ 2,4 kV.

Der Abstand zwischen Beschleunigungselektrode und Ionenquelle wurde so klein gehalten (etwa 4 mm), daß bei diesen Spannungen gerade keine Überschläge auftreten. Als Auffänger dient ein Faraday-scher Käfig von 4 cm Durchmesser. Durch eine negativ vorgespannte Blende lassen sich Verfälschungen durch Sekundärelektronen ausschalten. Der Auffängerstrom beträgt dabei 3 mA. Eine Verkleinerung der Einschußspannung auf 2,0 kV ergab noch 2,5 mA.

Die Transmission des Massenfilters ließ sich bei diesen Strömen nicht genau messen, da die Ionenströme auf die Elektroden und Linsen in zum Teil unkontrollierbarer Weise durch Elektronen verfälscht werden, die als Sekundärelektronen entstehen oder aus der Bogenentladung stammen. Mit einer groben Abschätzung dieser Fehlerquellen erhält man folgende Bilanz:

Ionenstrom am Ausgang der Ionenquelle	6,0 mA
Ionenstrom auf die Ziehlinse	<u>1,5 mA</u>
Ionenstrom beim Eintritt in das Massenfilter	4,5 mA
Verluste im Massenfilter	<u>1,5 mA</u>
Auffängerstrom	3,0 mA.

Diese Werte sind nur eine ungefähre Näherung. Man kann aber sagen, daß die Transmission bei diesen Strömen sicher besser als 50% ist.

Einem Ionenstrom von 3 mA entspricht bei Mg ein Substanztransport von 2,8 mg/Std. Die Wahl eines ökonomischen Auffängers wurde nicht weiter untersucht, da sie im Rahmen dieser Arbeit ohne Interesse war.

Die Ionenquelle erlaubte nicht, mehr als 6 mA Ionenstrom in das Massenfilter einzuschießen. Wie groß der Gewinn ist, der sich mit einer besseren Ionenquelle erzielen ließe, zeigt eine *Abschätzung des Raumladungseinflusses*, der in erster Linie den Durchsatz begrenzt.

Es sind zwei Wirkungen der Raumladung zu unterscheiden. Zunächst führt sie zu einer Verschlechterung der Einschußverhältnisse, da die Ionenbündel mit wachsender Stromstärke einen größeren Querschnitt und einen größeren Öffnungswinkel bekommen. Die Transmission wird dann schlechter.

Schwerwiegender ist die Verzerrung des Hyperbelfeldes durch das Raumladungsfeld. Eine genaue Untersuchung ist nicht möglich, weil dazu die Raumladung als Funktion des Ortes und der Zeit bekannt sein müßte, die ihrerseits die Kenntnis aller Ionenbahnen voraussetzt. Eine Abschätzung erhält man, wenn man eine konstante Raumladungsdichte innerhalb eines Zylinders mit dem Radius r_0 ansetzt. In diesem Fall wirkt auf die Ionen ein zusätzliches Gleichfeld, das radial nach außen gerichtet und der Raumladungsdichte und dem Abstand von der Achse proportional ist. Das äußert sich in einer Verschiebung des Arbeitspunktes. Außerdem muß man jetzt für beide Komponenten der Bewegung verschiedene Arbeitspunkte im Stabilitätsdiagramm ansetzen.

Der Gleichfeldanteil des ursprünglichen Fokussierungsfeldes erscheint in der normierten Form der Schwingungsgleichung als die Konstante a . Entsprechend läßt sich das Feld einer homogenen Raumladung durch eine dimensionslose Konstante a' ausdrücken. Es ergibt sich

$$a' = \frac{1,8 \cdot I}{v^2 \sqrt{A \cdot U_B}}. \quad (33)$$

Daraus folgt

$$I_{\max} = 0,56 \cdot a'_{\max} \cdot v^2 \sqrt{A \cdot U_B}. \quad (34)$$

Die beiden Arbeitspunkte haben jetzt die Koordinaten $a_x = a - a'$, $a_y = a + a'$. q bleibt ungeändert. In unserem Fall sind einzusetzen

Ionenstrom	$I = 3 \text{ mA}$,
Feldfrequenz	$v = 2,56 \text{ MHz}$,
Beschleunigungsspannung	$U_B = 2,4 \text{ kV}$,
Atomgewicht	$A = 25$.

Daraus ergibt sich $a' = 0,1$. Bei $q = 0,66$ darf a_y nicht größer als 0,2 sein, wenn der Arbeitspunkt noch im stabilen Bereich liegen soll. Im günstigsten Falle, wenn kein Gleichfeld angelegt wird, ist $a = 0$. Die Bedingung lautet dann $a' \leq 0,2$. Dem entspricht bei $U_B = 2,4$ kV und $A = 25$ ein größter Ionenstrom von 6 mA. Ein zusätzlich angelegtes Gleichfeld verschärft die Bedingung für a' .

In magnetischen Trennern läßt sich die Raumladung verkleinern, indem man sie teilweise durch langsame Elektronen kompensiert. Im Massenfilter ist das ohne weiteres nicht möglich, da Elektronen unter den Bedingungen, die für stabile Ionenbahnen erforderlich sind, extrem instabil sind und sofort auf die Elektroden fliegen. Durch Überlagerung eines weiteren HF-Feldes kann man neben den Ionen auch die Elektronen stabilisieren. Entsprechend der kleinen Masse muß das Feld sehr hohe Frequenz haben. Der niederfrequenten Ionenbewegung wird dann eine kleine hochfrequente Komponente überlagert, die nicht stört. Umgekehrt stört das Fokussierungsfeld für die Ionen die Elektronen erheblich. Es wirkt wie ein langsam veränderliches starkes Gleichfeld. Die Wechselfeldamplitude für die Elektronen muß daher mindestens 6mal so groß sein wie die des Wechselfeldes für die Ionen, damit die Elektronen ständig im stabilen Bereich liegen ($U/V \leq 0,17$). Es wären also Wechselspannungen von einigen 100 MHz und einigen kV Amplitude nötig. Dieser Aufwand ist so groß, daß eine elektrische Stabilisierung der Elektronen zur Raumladungskompensation nicht in Frage kommt.

Eine andere Möglichkeit ist die Stabilisierung durch ein Magnetfeld, das in Achsenrichtung angelegt wird. Es muß so groß sein, daß die Elektronen auf genügend engen Spiralbahnen geführt und so gehindert werden, sofort auf die Elektroden zu fliegen. Unter den gewählten Arbeitsbedingungen erfordert das Bahnen von 0,5 bis 1 cm Krümmungsradius für Elektronen mit Energien bis 4 keV. Man braucht dazu ein Magnetfeld von mindestens 400 G. Es läßt sich durch eine Spule erzeugen, die um den Außenmantel des Massenfilters gewickelt wird. Der Einfluß des Magnetfeldes auf die Ionenbewegung bleibt gering, solange das Verhältnis von Larmor-Frequenz und Eigenfrequenz klein bleibt.

Die Raumladungsabschätzung gibt die Größenordnung des störenden Einflusses sicherlich richtig wieder und damit eine Antwort auf die Frage, wie große Ströme das Vierpolfeld ohne Raumladungskompensation zu fokussieren vermag. Der erreichte Auffängerstrom läßt sich vergrößern, wenn man die Arbeitsdaten des Massenfilters ändert. Dafür kommen folgende Größen in Betracht:

a) Die Beschleunigungsspannung U_B kann erhöht werden. Dadurch wird aber die Flugzeit der Ionen im Feld herabgesetzt. Man kann zum Ausgleich die Frequenz des fokussierenden Feldes und entsprechend die Spannungen U und V an den Elektroden vergrößern. Das hat den Vorteil, daß die Fokussierung verbessert wird. Ferner wird der Raumladungseinfluß bei größerer Frequenz kleiner [Gl. (33)]. Von Nachteil ist der schnell anwachsende Leistungsbedarf, der mit der 5. Potenz der Frequenz ansteigt.

b) Die Flugzeit der Ionen läßt sich trotz höherer Einschubspannung konstant halten, wenn das Massenfilter länger gemacht wird. Die notwendige Leistung steigt nur linear mit der Systemlänge an.

Trotz vergrößerter Systemlänge kann man die Dimensionen der Apparatur relativ klein halten, wenn man den Ionenstrahl am Ende eines ersten Feldabschnittes um 180° umlenkt und durch ein zweites Feld laufen läßt. Zum Umlenken der Ionen läßt sich wieder ein Vierpolfeld verwenden, das halbkreisförmig gebogen ist. Auf die Ionen wirkt dann zusätzlich zum elektrischen Feld die Zentrifugalkraft. Sie stört nicht; denn für brauchbare Anordnungen des Umlenkensystems ergeben sich Zentrifugalkräfte, die nur einige Prozent der Fokussierungskräfte ausmachen. Zum Beispiel für Mg: Krümmungsradius 100 cm, Elektrodenabstand 3 cm, Beschleunigungsspannung 5 kV, Fokussierungsspannung $V = 2,75$ kV. Die Zentrifugalkraft beträgt dann 5% der Fokussierungskraft im Abstand 1 cm von der Feldachse.

Für den Trennprozeß ist nur das Feld in der Nähe der Systemachse maßgebend, etwa im schraffierten Bereich der Fig. 19a. Berechnet man den Anteil der Energie, der im wirksamen Feld steckt, so ergeben

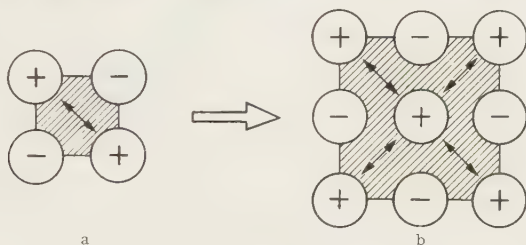


Fig. 19 a u. b. Mehrkanal-Massenfilter

sich nur knapp 30% der gesamten Feldenergie. Das ist verständlich, da $E^2 \sim r^2$ und damit die Energiedichte in Achsennähe klein ist. Man kann dieses Verhältnis verbessern, wenn man mehrere Systeme parallel schaltet (Fig. 19b). Nimmt man z. B. eine Anordnung von 9 Elektroden, so erhält man vier parallelgeschaltete Massenfilter. Der Leistungsbedarf ist aber nicht viermal so groß, sondern nur das 2,6fache. Bei 16 Elektroden (9 Massenfiltern) ist das Verhältnis sogar nur 4,5 statt 9. Die Ausnutzung der gesamten Feldenergie ist bei diesen Anordnungen 46% und 60%.

5. Die Trennung großer Ionenströme

Eine typische Filterkurve gibt Fig. 20. Mit Rb als Versuchssubstanz ist aufgetragen der relative Auffängerstrom (bezogen auf den Strom ohne Resonanzfeld in der Mitte des stabilen Bereiches) in Abhängigkeit von der Lage des Arbeitspunktes, der bei festgehaltener Frequenz durch gleichzeitige Änderung von U und V bei konstantem Verhältnis U/V längs der Geraden $a/q = 0,285$ verschoben wird. Zwischen 4,8 kV und 5,9 kV liegt er im stabilen Bereich. Bei 5,42 kV wird die Iso- β -Linie $\beta = 0,79$ passiert; und alle Ionen von Rb 85 kommen in Resonanz. Bei 5,54 kV geschieht das gleiche mit Rb 87. Man erhält also ein Absorptionsspektrum. Die Zusatzspannung von 77 V reicht nicht aus, um

sämtliche Ionen eines Isotops zu ausreichend großen Amplituden aufzuschaukeln (Kurve I). Dazu sind 130 V, d.h. rund 1% des fokussierenden Feldes notwendig (Kurve 2). Allerdings wird der Absorptionsbereich dann so breit, daß der Auffängerstrom keine aufgelösten Minima mehr zeigt. Man erkennt aber, daß bei 5,42 kV Rb 85 vollständig eliminiert wird und nur Rb 87 zum Auffänger gelangen kann (Isotopenverhältnis 2,67:1). Der umgekehrte Fall bei 5,54 kV ist nicht genau so deutlich ausgeprägt. Zwischen beiden Einstellungen machen die Ionen beider Isotope so große Schwebungen, daß nur ein kleiner Teil das Feld durchlaufen kann.

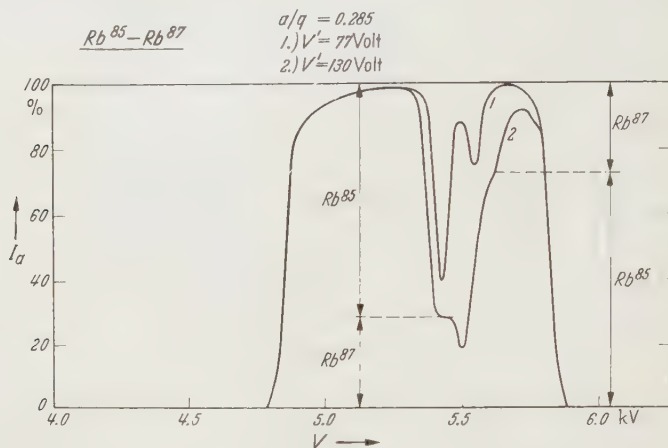


Fig. 20. Absorptionskurve von Rb

Es ist nicht notwendig, die Ionen durch Resonanz mit der Grundfrequenz der Bewegung ($\omega_0 = \beta/2 \cdot \omega$) aufzuschaukeln. Versuche mit der ersten Oberfrequenz $\omega_1 = (1 - \beta/2) \cdot \omega$ ergaben die gleichen Filterkurven, erfordern aber ein stärkeres Zusatzfeld in Übereinstimmung mit den Rechnungen des Abschnittes III, 2.

Die Trennung von Rb wurde mit kleinen Ionenströmen in der Größenordnung μA durchgeführt. Für große Ströme wurden Mg und Na als Versuchssubstanzen gewählt. Na hat nur 1 Isotop und erlaubt daher das Studium des Resonanzverhaltens ohne Störung durch Nachbarisotope; eine Absorptionskurve zeigt Fig. 21. Die gleiche Absorptionskurve erhält man, wenn man den Arbeitspunkt und damit die Bewegungsfrequenz der Ionen festhält und die Frequenz des Zusatzfeldes variiert und mit der Ionenbewegung in Resonanz bringt. Die Halbwertsbreite des Absorptionsbereiches beträgt 1,6 Masseneinheiten. Bei vollständiger Eliminierung der Masse 23 würden auch Ionen der Massen 22 und 24 teilweise ausgeschieden. Die Verluste sind aber gering und nur insofern störend, als sie z.B. bei einer Trennung von Mg die Auflösung der

Filterkurve in drei getrennte Absorptionsmaxima verhindern. Die Absorptionskurve ist leicht unsymmetrisch. Das hat seinen Grund in der unzureichenden Genauigkeit der benutzten Elektroden.

Den Verlauf der Absorption in Abhängigkeit von der Stärke des Resonanzfeldes zeigt Fig. 22. Dabei wurden die Teilströme auf verschiedenen, voneinander isolierten Zonen des Auffängers gemessen. Die Zonen ergaben sich aus der Stärke des Niederschlages auf dem Auffänger nach längerem Betrieb und sind in Fig. 22 angegeben. Bei kleinem Zusatzfeld (bis 15 V Zusatzspannung) ändert sich der Gesamtstrom I nicht, sondern lediglich die Verteilung über dem Austrittsquerschnitt.

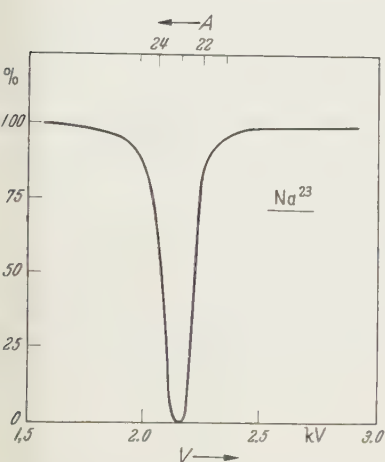


Fig. 21. Absorptionskurve von Na

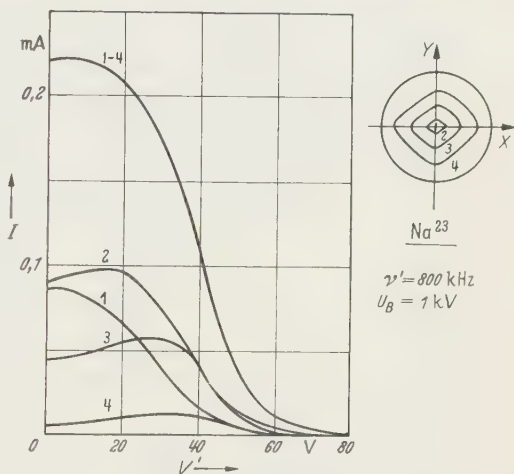


Fig. 22. Ionenstrom in Abhängigkeit von der Zusatzspannung (Durchmesser des Auffängers 4 cm)

schnitt. Die Ionen werden zu größeren Amplituden aufgeschaukelt und gehen dann stärker auf die äußeren Teile des Auffängers. Bei weiterer Zunahme des Resonanzfeldes nehmen die Amplituden so stark zu, daß ein immer größerer Teil der Ionen das Feld überhaupt nicht mehr passieren kann. Die Messungen zeigen ferner, daß zum Gesamtstrom der äußere Teil des Auffängers nicht wesentlich beiträgt.

Der *Einfluß der Raumladung* zeigt sich bei Messungen mit verschiedenen großen Auffängerströmen unter sonst gleichen Bedingungen. Als Versuchsbedingungen wurden gewählt: Fester Arbeitspunkt $V = 2,4$ kV, $U = 170$ V ($q = 0,69$; $a = 0,1$), variable Frequenz des Zusatzfeldes, konstante Amplitude des Zusatzfeldes (und zwar so groß, daß im Resonanzfall der Ionenstrom auf Null heruntergeht), konstante Einschußspannung von 2 kV.

Im gewählten Arbeitspunkt hat die Bewegung der Ionen die Grundfrequenz $\nu_0 = 875$ kHz. Bei dieser Frequenz des Zusatzfeldes sollte der

Auffängerstrom sein Minimum haben. Fig. 23 zeigt statt dessen eine lineare Abnahme der Resonanzfrequenz mit wachsendem Strom. Die Form der Resonanzkurven ändert sich dabei nur wenig.

Die Abnahme der Resonanzfrequenz der Ionen ist verständlich, da die Raumladung den Arbeitspunkt verschiebt und dabei die Frequenz der Ionenbewegung ändert. Im Resonanzfall nimmt die Raumladung des Ionenstrahles längs des Massenfilters ständig ab, da dauernd Ionen aus dem Strahl ausscheiden. Bei fester Frequenz der Zusatzspannung kommt es also gar nicht zu einer echten Resonanz, weil Bewegungsfrequenz und Feldfrequenz nur zeitweise übereinstimmen.

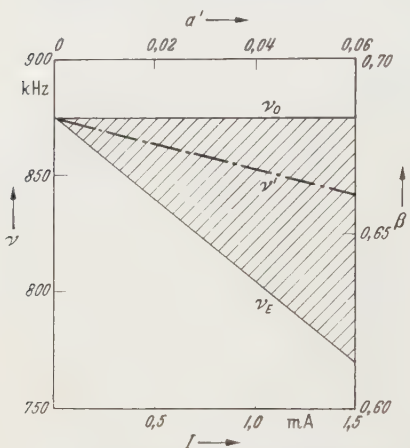


Fig. 23. Verschiebung der Resonanzfrequenz durch die Raumladung. ν_E = Eigenfrequenz der Ionen beim Eintritt in das Massenfilter; ν_0 = Eigenfrequenz ohne Raumladung; ν' = Frequenz des Zusatzfeldes

Die Wanderung des Arbeitspunktes und damit die Bewegungsfrequenz als Funktion der Zeit lassen sich nur berechnen, wenn der Raumladungsverlauf bekannt ist. Wie bereits früher machen wir dazu vereinfachende Annahmen. Die Raumladungsdichte soll von x und y unabhängig und mit z nur langsam veränderlich sein. Das Feld ist dann radial nach außen gerichtet und dem Abstand von der Achse proportional. Die Feldkomponente in z -Richtung können wir vernachlässigen. Die Raumladungskonstante a' ist von z bzw. der Zeit abhängig, die beide über $z = v_z \cdot t$ (5)

zusammenhängen. Zur Zeit $t = 0$ ist die Raumladung groß und der Arbeitspunkt weit zu tieferen Eigenfrequenzen verschoben. Die Verschiebung ist der Stärke des eingeschossenen Ionenstromes proportional. Zu ihrer Berechnung wählen wir als Eintrittsstrom den Auffängerstrom, den man ohne Resonanzfeld erhält. Dabei wird die Abweichung der Transmission vom idealen Wert 100% vernachlässigt. Das ist zulässig, da alle Ionen, die das Massenfilter auch ohne Zusatzfeld nicht passieren können, nach spätestens einer Schwingung ausgeschieden sind und die Schwingungsperiode klein gegen die gesamte Laufzeit im Feld ist, die rund 23 Schwingungsperioden beträgt. Ein merkliches Aufschaukeln durch das Zusatzfeld hat in dieser Zeit noch nicht eingesetzt.

Bei 1,5 mA Ionenstrom hat die Raumladungskonstante den Wert $a' = 0,06$. Als Frequenz der Bewegung beim Eintritt in das Feld ergibt sich daraus $\nu_E = 770$ kHz. Mit abnehmender Raumladung wächst sie

bis auf den raumladungsfreien Wert $\nu_0 = 875$ kHz an, der erreicht wird, wenn der Ionenstrom auf Null heruntergegangen ist. Über den zeitlichen Verlauf der Bewegungsfrequenz lassen sich keine Aussagen machen.

Die Messungen zeigen, daß die größten Amplituden erreicht werden, wenn die Frequenz des Zusatzfeldes um etwa $\frac{1}{3}$ des gesamten überstrichenen Frequenzbereiches unterhalb der Eigenfrequenz im raumladungsfreien Fall liegt. (Der überstrichene Frequenzbereich ist in Fig. 23 schraffiert.) Ferner nimmt der Raumladungseinfluß wie berechnet linear mit der Stromstärke zu.

Bis zu Strömen von 1 mA ist der Frequenzbereich, den die Ionen durchlaufen, kleiner oder gleich der Breite des Absorptionsbereiches. Man beobachtet daher bei gleichbleibendem Zusatzfeld keine Verschlechterung der Trennung mit wachsender Stromstärke. Das ändert sich, wenn die Frequenzverschiebung wesentlich größer als die Breite des Resonanzbereiches wird. Die Amplituden der Ionen nehmen dann nur langsam zu, so lange ihre Frequenz noch weit von der Feldfrequenz entfernt ist. Entsprechend langsam wandert auch der Arbeitspunkt auf die Resonanz-Iso- β -Linie zu; und die Zeit, die zum endgültigen Aufschaukeln zur Verfügung steht, wird kürzer. Ein Teil der Ionen wird dann nicht mehr ausreichend aufgeschaukelt und kann den Auffänger erreichen. Die Messungen zeigen auch bei 1,0 bis 1,5 mA eine leichte Zunahme des Auffängerstromes im Resonanzmaximum auf 10% des Wertes ohne Resonanzfeld. Um wieder vollständige Eliminierung zu bekommen, muß man die Amplitude des Zusatzfeldes etwas vergrößern.

Das *Auflösungsvermögen* wird auch bei großen Strömen zunächst nicht verschlechtert; denn die Breite des Absorptionsbereiches blieb bei allen Messungen die gleiche. Mit dem aufzuschaukelnden Isotop wandern natürlich auch die Nachbarisotope durch den stabilen Bereich. Auch sie können bei großen Ionenströmen mit entsprechend großer Verschiebung der Arbeitspunkte zeitweilig in der Nähe der Resonanz liegen. Ihre Amplituden bleiben aber trotzdem kleiner als die des Hauptisotops, das eliminiert werden soll. Bei den geschilderten Messungen waren die Absorptionszonen z. B. so breit, daß bei vollständiger Aussonderung der Masse 23 Ionen der Massen 22 und 24 zu etwa 20% weggefangen würden. Der Frequenzabstand der Massen beträgt 51 kHz. Bei 1,5 mA Ionenstrom ändert sich die Eigenfrequenz der Ionen um 115 kHz. Dabei kommen Ionen der Masse 24 bis in die Nähe der Frequenz des Zusatzfeldes von 845 kHz, während Ionen der Masse 22 sogar durch die Resonanz laufen müssen. Trotzdem bekommen nicht mehr als 20% zu großer Amplituden.

Man kann abschätzen, bis zu welchen Änderungen des Ionenstromes die Frequenzverschiebung keine Verschlechterung des Auflösungsver-

mögens zur Folge hat. Die Abschätzung erfolgt unter folgenden Annahmen: Die Breite des Absorptionsbereiches wird so gewählt, daß die Ionen mit den Atomgewichten ($A \pm \Delta A$) gerade außerhalb liegen, wenn A in Resonanz ist. Man erreicht dies durch die richtige Wahl der Einschußspannung, die so groß gemacht wird, daß die Ionen mit den Massen ($A \pm \Delta A$) eine Schwebungsperiode lang durch das Feld laufen. Felddimensionen, Feldfrequenz und Arbeitspunkt sind die gleichen wie bei den Versuchen mit Na. Man erhält dann

$$I \leq 25 \cdot \frac{(\Delta A)^2}{A} \text{ mA.} \quad (35)$$

Das ergibt z. B. für Na und $\Delta A = 1$ $I \leq 1,1$ mA. Alle Maßnahmen, die zur Verkleinerung des Raumladungseinflusses diskutiert wurden, verbessern auch diese Bedingung. Vergrößert man dagegen den Strom

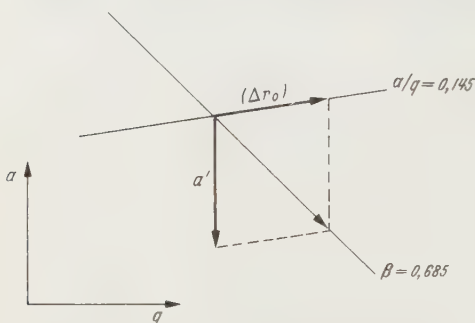


Fig. 24. Kompensation der Raumladungsverschiebung der Bewegungsfrequenz

ohne Änderung der Arbeitsbedingungen des Massenfilters, so verschlechtert sich die Auflösung und damit die Ausbeute an den gewünschten Massen, da dann die Amplitude des Resonanzfeldes vergrößert werden muß, damit die falschen Ionen vollständig ausgeschieden werden.

Eine Raumladungskompensation durch Elektronen ist bereits diskutiert worden. Es bleibt ferner die Möglichkeit, die Wanderung des Arbeitspunktes wenigstens teilweise durch Ändern der Feldgrößen auszugleichen. Das ist z. B. möglich durch eine mit z veränderliche Gleichspannung, die an jeder Stelle das Raumladungsfeld so ergänzt, daß der Arbeitspunkt erhalten bleibt. Das System müßte dann aus einzelnen, voneinander isolierten Teilstücken bestehen.

Die Wanderung des Arbeitspunktes wäre nicht störend, wenn er immer auf der gleichen Iso- β -Linie wanderte und damit die Ionen ständig die gleiche Eigenfrequenz behielten und in Resonanz blieben. Das läßt sich erreichen, wenn man den Elektrodenabstand längs des Massenfilters ändert. Durch die Raumladung wandert der Arbeitspunkt parallel zur a -Achse zu kleineren a -Werten, während eine Verkleinerung von r_0 ihn längs der a/q -Geraden zu größeren a - und q -Werten laufen läßt. Beide Bewegungen lassen sich so aufeinander abstimmen, daß der Arbeitspunkt auf der gewählten Iso- β -Linie bleibt (Fig. 24). Die Bedingung dafür lautet im benutzten Arbeitspunkt

$$\Delta r_0 / r_0 = -0,65 \cdot a'. \quad (36)$$

Bei 1,5 mA Ionenstrom (Na) und 2 kV Einschußspannung hat a' den Wert 0,06. Am Anfang des Myssenfilters muß r_0 demnach um 4% (0,6 mm) kleiner als am Ende sein. Es genügt, nur den Abstand der Elektroden zu verkleinern und den Elektroden Durchmesser konstant zu lassen. Durch diese Anordnung wird für den

gewählten Arbeitspunkt die Wirkung einer linear mit z abnehmenden Raumladung ausgeglichen, die dem Wert $a' = 0,06$ entspricht. Bei allen anderen Werten behält man eine Änderung der Eigenfrequenz der Ionen. Ob sich diese Einschränkung der Vielseitigkeit des Massenfilters lohnt, hängt davon ab, ob man es ständig zur Trennung bestimmter Isotope verwenden will, oder ob wahlweise die verschiedensten Elemente verarbeitet werden sollen. Die Änderung des Elektrodenabstandes liegt mit 4% in der gleichen Größenordnung wie die ursprünglich geforderte Mindestgenauigkeit von 1%. Man muß also die Anforderungen an die Genauigkeit des Systemaufbaues und der Justierung entsprechend erhöhen.

6. Das gleichzeitige Aufschaukeln mehrerer Massen

Mit einem Massenfilter in der bisher beschriebenen Anordnung läßt sich aus einem Isotopengemisch immer nur 1 Isotop herausfiltern. Das kann manchmal ausreichend sein; im allgemeinen ist aber das Ziel einer Isotopentrennung, ein einziges Isotop rein darzustellen. Das Massenfilter muß also aus einem Gemisch gleichzeitig mehrere Isotope herausfiltern können.

Man kann die Bewegung für mehrere Isotope gleichzeitig instabil machen, wenn das Zusatzfeld Anteile verschiedener Frequenzen enthält und jede Frequenz mit der Eigenfrequenz einer bestimmten Masse übereinstimmt. Die Schwebungen des gewünschten Isotops werden dann natürlich komplizierter, ihre Amplituden lassen sich aber durch genügend schwache Zusatzfelder klein genug halten.

Es ist einfacher, durch ein Zusatzfeld mit nur einer Frequenz mehrere Isotope gleichzeitig aufzuschaukeln. Wenn es nämlich stark genug ist, werden nicht nur die Ionen, die in Resonanz sind (oder bei starker Raumladung besonders günstig durch die Resonanz laufen) zu großen Amplituden aufgeschaukelt, sondern die Schwebungen der Nachbarmassen werden so groß, daß auch sie völlig weggefangen werden. Fig. 25 zeigt das Ergebnis der Messungen. Bei $V' = 75$ V ist z.B. Masse 23 vollständig ausgeschieden. Von den Nachbarmassen können noch 50 bis 70% das Massenfilter passieren. Wird die Zusatzspannung auf $V' = 110$ V vergrößert, so werden auch sie vollständig ausgeschieden, ohne daß von den Massen 21 und 25 mehr als 25% verlorengehen. Eine weitere Vergrößerung des Zusatzfeldes verbreitert den Absorptionsbereich noch mehr, doch werden dann auch die gewünschten Massen

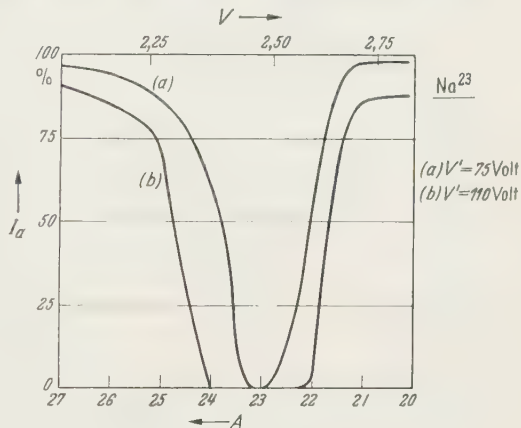


Fig. 25. Gleichzeitige Absorption mehrerer Massen

stärker dezimiert. Im allgemeinen wird es ausreichen, wenn man zwei Zusatzfelder verschiedener Frequenz wählt und durch jedes bis zu 3 oder 4 Massen ausscheiden kann.

Man könnte auch bei Gemischen mit mehreren Isotopen für einen Teil der Massen den Arbeitspunkt in das instabile Gebiet verlegen. Das ist aber nur dann sinnvoll, wenn der Arbeitspunkt für das gewünschte Isotop in der Mitte des stabilen Bereiches bleibt. Das läßt sich nur bei leichten Elementen erfüllen.

7. Analyse des Auffängerstromes zur Kontrolle der Trennung

Wenn das Massenfilter mit Na betrieben wird, ist es leicht, alle experimentelle Daten richtig zu wählen. Das wird schwieriger, wenn ein Isotopengemisch vorliegt, da die Messung des Auffängerstromes

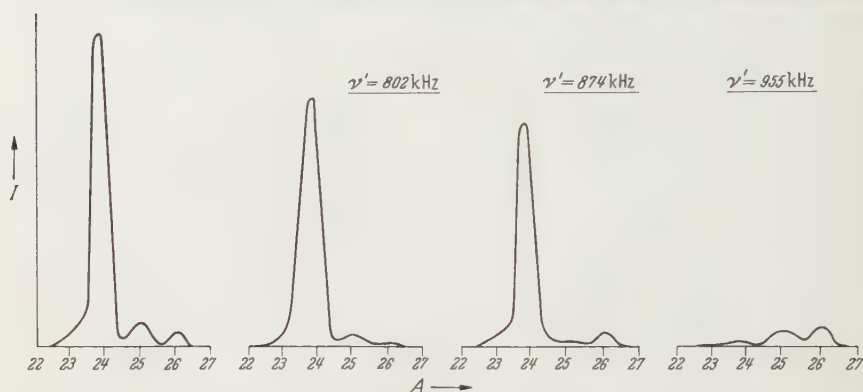


Fig. 26. Analyse des Auffängerstromes bei verschiedenen Resonanzfrequenzen

dann im allgemeinen keine deutlich ausgeprägten Minima ergibt, auf die man das Massenfilter einstellen muß, um die entsprechende Masse vollständig zu eliminieren und von den Nachbarmassen so wenig wie möglich zu verlieren. Diese Schwierigkeiten lassen sich umgehen, wenn man den Auffängerstrom sofort massenspektrometrisch analysiert. Das wurde mit Hilfe eines zweiten Massenfilters versuchsweise vorgenommen²³. Seine Betriebsdaten sind: Feldlänge 50 cm, Elektrodenabstand 1 cm, Frequenz 4,6 MHz, Wechselspannungsamplitude für Masse 25 1,8 kV, Gleichspannung 300 V. Dieses Massenfilter arbeitet nach dem in Abschnitt II beschriebenen Prinzip. Es wurde hinter den Auffänger des großen Massenfilters gesetzt und erlaubt eine Analyse des Auffängerstromes, der durch ein Loch von 1 bis 3 mm Durchmesser tritt. Das Ergebnis einer solchen Analyse zeigt Fig. 26. Der Arbeitspunkt im Trennersystem ist festgehalten. Die Frequenz des Zusatzfeldes wird

²³ YOUSSEF, A.: Diplomarbeit Bonn 1957.

so verändert, daß nacheinander die Massen 26, 25 und 24 in Resonanz sind und ausgeschieden werden. Die Messung mit dem Analysator zeigt das Verschwinden der betreffenden Massen an. Zum Vergleich ist auch das Massenspektrum ohne Zusatzfeld aufgenommen. Das Isotopenverhältnis wird nicht ganz richtig wiedergegeben, da das Verhältnis U/V im Analysator nicht konstant bleibt.

Ein Nachteil ist, daß eine solche Analyse immer nur einen Teil des Auffängerstromes erfaßt und nicht ohne weiteres Rückschlüsse auf den Gesamtstrom zuläßt. So geht z. B. der Auffängerstrom nur auf 30 % seines ursprünglichen Wertes herunter, wenn der Analysator bereits vollständige Eliminierung anzeigt. Erst eine Vergrößerung des Zusatzfeldes um 25 bis 30 % ergibt vollständiges Ausscheiden der aufgeschaukelten Ionensorte.

8. Trennung von Isotopen mit höherem Atomgewicht

Das Massenfilter wurde für hohe Ströme bisher nur mit Elementen von kleinem Atomgewicht untersucht (Na, Mg), die den Vorteil haben, daß man mit kleinen HF-Leistungen auskommt. Da allen Berechnungen und Überlegungen die normierten Feldgrößen a , q , und a' zugrunde gelegt wurden, lassen sich die Ergebnisse auf die Verhältnisse bei größeren Massen übertragen. Allgemein gelten folgende Bedingungen, die noch einmal kurz zusammengefaßt werden sollen:

a) Der Arbeitspunkt sollte bei $q=0,7$ liegen, wo man günstige Fokussierungs- und Trenneigenschaften hat. Für die Fokussierung allein ist schon ein HF-Feld ausreichend. Zur Trennung ist es aber nützlich, noch ein Gleichfeld zu überlagern, das den Vorteil hat, daß alle Ionen instabil sind, deren Masse von der des zu trennenden Elementes sehr verschieden ist (z. B. Ionen des Restgases). Ferner unterscheiden sich die Eigenfrequenzen der Ionen verschiedener Masse um so mehr, je weiter der Arbeitspunkt von der q -Achse entfernt liegt. Das hat schmalere Resonanzbereiche und damit bessere Auflösung zur Folge.

b) Die Laufzeit der Ionen muß so groß sein, daß im Resonanzfall für Ionen mit dem Atomgewicht A die Nachbarmassen ($A \pm \Delta A$) ungefähr für die Dauer einer Schwebung im Feld sind. Das beschränkt die Einschußspannung. Man erhält

$$U_B \sim L^2 \cdot v^2 \cdot A \cdot (A/\Delta A)^2. \quad (37)$$

Bei kürzeren Laufzeiten muß die Stärke des Zusatzfeldes vergrößert werden und die Resonanzkurven werden breiter. Die Transmission für die gewünschten Massen verschlechtert sich dadurch; andererseits wird der Gesamtstrom durch die höhere Einschußspannung größer. Es hängt vom Einzelfall ab, welche der beiden Wirkungen überwiegt. Allgemein kann man fordern, daß die Laufzeit $T = (0,75 \dots 1) \cdot \tau$ sein muß, wobei τ die Schwebungsperiode ist.

c) Der Strom, der sich ohne Raumladungskompensation fokussieren und trennen läßt, ergibt sich aus der Abschätzung (34):

$$a'/I \sim (L \cdot \nu \cdot \Delta A)^{-1}. \quad (38)$$

Daraus folgt

$$I_{\max} \sim L \cdot \nu \cdot \Delta A. \quad (39)$$

d) Die notwendigen HF-Spannungen und HF-Leistungen ergeben sich aus a und q (6).

$$V \sim \nu^2 \cdot A; \quad N \sim A^2 \cdot \nu^5 \cdot L. \quad (40)$$

Die Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die Arbeitsbedingungen für größere Massen. Sie sind für zwei Massenfiter verschiedener Länge

Tabelle 5

Atomgewicht A	—	25	100	100	200	200	200
Notwendiges Auflösungsvermögen $A/\Delta A$	—	25	100	100	200	200	100
Elektrodenabstand $2r_0$	cm	3	3	3	3	3	3
Feldlänge L	m	3	3	6	18	6	6
HF-Frequenz ν	MHz	2,56	2,56	2,56	1,5	2,22	2,0
HF-Spannung am System $2 \cdot V$	kV	4,8	19,2	19,2	12,7	28,8	23,5
HF-Leistung ($Q = 400$) N	kW	0,3	5	10	7,3	19	11,0
Zulässige Einschußenergie eU_B	keV	2,0	0,5	2,0	3	0,75	2,5
Auffängerstrom I	mA	3					
Raumladungseinfluß a'/I	1/mA	0,04	0,04	0,02	0,01	0,023	0,013
Maximaler Strom ($a' = 0,2$) I_{\max}	mA	5	5	10	17,3	8,7	15,7
Substanzmenge pro mA und pro Std	$\frac{\text{mg}}{\text{mA} \cdot \text{h}}$	0,93	3,7	3,7	7,5	7,5	7,5

angegeben. Man sieht, daß erheblich weniger Leistung notwendig ist, wenn die Frequenz geringfügig verkleinert und das System entsprechend verlängert wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für ein Stipendium gedankt, der Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Die Reichweite von Elektronen und Positronen kleiner Energie in Aluminium*

Von

KLAUS GUBERNATOR

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 2. Mai 1958)

Im Energiebereich von 10 bis 160 keV werden die Reichweiten monoenergetischer Elektronen und Positronen in Aluminium bestimmt und die entsprechenden Energie-Reichweite-Beziehungen aufgestellt. Es ergeben sich folgende Zusammenhänge zwischen der Energie E (in MeV) und der Maximalen Reichweite R (in mg/cm²): für Elektronen $R^- = 773 \cdot E^{1,0}$, für Positronen $R^+ = 759 \cdot E^{1,2}$. Die Maximalen Elektronenreichweiten sind bei denselben Energien um durchschnittlich 12% größer als die bisher bestimmten Praktischen und um etwa den gleichen Betrag niedriger als von NELMS berechnete Wahre Reichweiten. Das hier gemessene Verhältnis von Positronen- zur Elektronenreichweite ist $R^+/R^- = 0,982 \cdot E^{0,2}$ (E in MeV) und stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit den Werten von NELMS überein. Die Reichweiten der Positronen sind also geringer als die von Elektronen gleicher Energie, was mit dem unterschiedlichen Energieverlust erklärt werden kann.

1. Einleitung

Für viele experimentelle Fragen kommt auch heute noch der Kenntnis der Reichweite von Elektronen in Aluminium eine große Bedeutung zu, wobei das Interesse sich in steigendem Maße auf das Gebiet kleiner Energien richtet. Eine einheitliche Beziehung zwischen der Energie der Elektronen und ihrer Reichweite in Aluminium, die im Bereich von 0,05 bis 3 MeV alle bis dahin gewonnenen Ergebnisse gleich gut wiedergab, stellte erstmals FLAMMERSFELD¹ auf. Seine bekannte Formel lehnte sich für kleine Energien an das Whiddingtonsche Gesetz an, das von 0 bis 0,1 MeV eine quadratische Abhängigkeit $R = a \cdot E^2$ annahm. Bald wurden Gründe dafür bekannt, daß der Exponent von E kleiner als 2 ist^{2,3}. Für kleinere begrenzte Energieintervalle fand man jeweils in sehr guter Näherung eine Beziehung von der Form $R = a \cdot E^n$, $1 \leq n < 2$. Dieser Gegebenheit trugen KATZ und PENFOLD⁴ dadurch Rechnung,

* Göttinger Dissertation 1958. Vorgetragen auf der Tagung des Fachausschusses für Kernphysik in Bad Neuenahr am 15. 4. 1958.

¹ FLAMMERSFELD, A.: Z. Naturforsch. **2a**, 370 (1947).

² LIBBY, W.E.: Anal. Chem. **19**, 2 (1947).

³ GLOCKER, R.: Z. Naturforsch. **3a**, 147 (1948).

⁴ KATZ, L., u. A.S. PENFOLD: Rev. Mod. Phys. **24**, 28 (1952).

daß sie den Exponenten variabel ließen, wodurch ihre Formel im Energiebereich von 0,03 bis 2,5 MeV die beste Anpassung an alle bisherigen Meßwerte darstellt.

Für Energien unter 150 keV lagen bis dahin nur die Werte von SCHONLAND⁵ vor, die auch FLAMMERSFELD¹ und KATZ und PENFOLD⁴ als Orientierung dienten. Die Werte von GENTNER⁶ fügen sich in diesen Verlauf ein. LANE und ZAFFARANO⁷ stellten dann zur Beschreibung ihrer Ergebnisse im Energiebereich von 2,2 bis 27,3 keV eine neue Formel auf, ebenso YOUNG⁸ für den Bereich von 0,3 bis 7,3 keV. Ein Vergleich aller aufgeführten Arbeiten zeigt nun, daß man gerade im Gebiet kleiner Elektronenenergien mit verschiedenem Absorbermaterial (Al, Al₂O₃, Al-bedampfte organische Folien) und verschiedenen Nachweisgeräten (Ionisationskammer, Faraday-Käfig, Zählrohr) zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen gelangt ist. Es erscheint daher geboten, die Energie-Reichweite-Beziehung für Elektronen in Aluminium mit ein und derselben Methode im Energiebereich von etwa 10 bis 160 keV zu überprüfen.

Für Positronen dagegen wurde bis heute noch keine Energie-Reichweite-Beziehung aufgestellt. Doch gewinnen vergleichende Messungen zwischen Elektronen- und Positronen-Reichweiten zunehmend an Interesse. Denn da sich gezeigt hat, daß sowohl die Einzelstreuung an Atomkernen^{9,10} wie auch die Rückstreuung¹¹ von Elektronen größer ist als die von Positronen und verschieden große Energieverluste auftreten¹², sind auch Unterschiede in der Reichweite beider Teilchenarten zu erwarten. Solche vergleichenden Untersuchungen sind bisher nur sehr vereinzelt, in den verschiedensten Substanzen und mit unterschiedlichen Methoden (Kernphotoplatten, Durchlässigkeitsmessungen, Absorptionsmethoden) durchgeführt worden^{13 17}. SELIGER¹⁸ hat seine Absorptionskurven für verschiedene Metalle mit Elektronen und Positronen von

⁵ SCHONLAND, B.F.J.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **104**, 235 (1923); A **108**, 187 (1925).

⁶ GENTNER, W.: Ann. Phys. **10**, 223 (1931).

⁷ LANE, R.O., u. D.J. ZAFFARANO: Phys. Rev. **94**, 960 (1954).

⁸ YOUNG, J.R.: Phys. Rev. **103**, 292 (1956).

⁹ HOWATSON, A.F., u. J.R. ATKINSON: Phil. Mag. J. Sci. **42**, 1136 (1951).

¹⁰ LIPKIN, H.J.: Phys. Rev. **85**, 517 (1952).

¹¹ SELIGER, H.H.: Phys. Rev. **88**, 408 (1952).

¹² ROHRlich, F., u. B.C. CARLSON: Phys. Rev. **93**, 38 (1954).

¹³ BASKOVA, K.A., u. B.S. DZELEPOV: Dokl. Akad. Nauk SSSR. **77**, 1001 (1951).

¹⁴ KOESTER, L., H. MAIER-LEIBNITZ u. K. SCHMEISER: Z. angew. Phys. **5**, 9 (1953).

¹⁵ CHANG, C.H., C.S. COOK u. H. PRIMAKOFF: Phys. Rev. **90**, 544 (1953).

¹⁶ BASKOVA, K.A., u. V.M. GORBACHEV: Zhur. Exp. Theor. Fiz. **26**, 270 (1954).

¹⁷ MARGUIN, G., u. M. MAITROT: C. R. Acad. Sci. Paris **241**, 192 (1955).

¹⁸ SELIGER, H.H.: Phys. Rev. **100**, 1029 (1955).

160 bis 960 keV Energie nicht auf Reichweiten hin ausgewertet. Unter 160 keV liegen bis jetzt noch keine systematischen Messungen von Positronenreichweiten vor. Kürzlich veröffentlichte NELMS¹⁹ eine umfassende Zusammenstellung berechneter Werte von Energieverlust und Wahrer Reichweite für Elektronen und Positronen aller Energien in allen interessierenden Substanzen. Es dürfte daher lohnend sein, die Reichweite auch von Positronen unterhalb 160 keV Energie in Aluminium zu bestimmen, eine Energie-Reichweite-Beziehung hierfür aufzustellen und einen Vergleich mit den entsprechenden Elektronenreichweiten zu führen.

2. Apparatur

Den schematischen Aufbau der Meßanordnung zeigt Fig. 1. Von der Quelle Q aus gelangt der durch die Eintrittsblende E begrenzte Teilchenstrahl in das magnetische Sektorfeld-Spektrometer B . Der Ablenk-

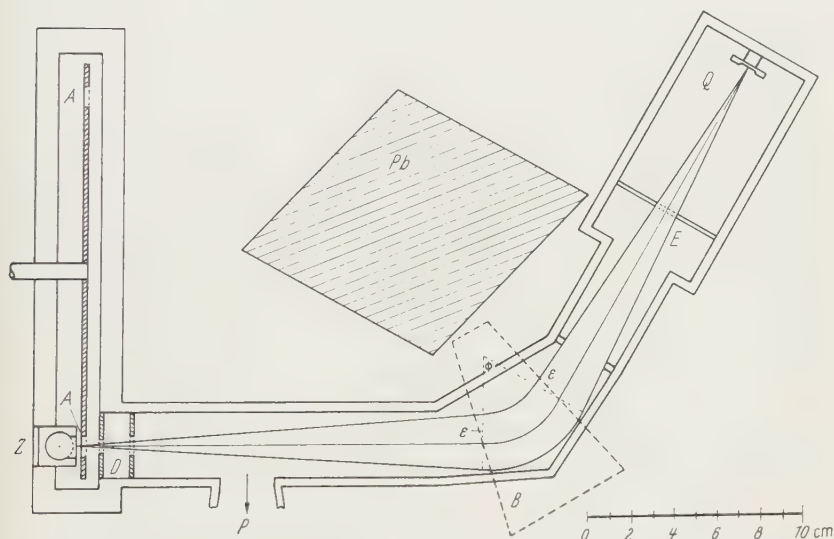


Fig. 1. Versuchsanordnung. Q Quelle (wahlweise Elektronenstrahlrohr, ^{210}Pb - oder ^{22}Na -Präparat), E Eintrittsblende, B Polschuhe des Sektorfeld-Spektrometers, $\Phi = 60^\circ$ Ablenkungswinkel, $\varepsilon = 18^\circ$ Winkel zwischen Feldgrenze und Ein- bzw. Austrittsebene, D Doppelblende, A Absorptionsfolien, Z Geiger-Müller-Zählrohr, P Pumpe, Pb Bleiabschirmung

winkel des Spektrometers ist $\Phi = 60^\circ$, der Krümmungsradius 4 cm, der ausgenutzte Raumwinkel 0,1% von 4π . Die Quelle Q wird etwa im Maßstab 1:1 auf das Zählrohr Z abgebildet. Das wird bei den hier gegebenen Abmessungen dadurch erreicht, daß die ideale Feldgrenze mit der Eintritts- und mit der Austrittsebene je einen Winkel von $\varepsilon = 18^\circ$

¹⁹ NELMS, A. T.: Circ. Nat. Bur. Stand. **577**, 1 (1956).

bildet*. Die beiden Polschuhe aus Armco-Eisen sind also Sektorstücke von $\Phi - 2\varepsilon = 24^\circ$; der Spalt zwischen ihnen ist 16 mm hoch. Der Strom für den Magneten wird einer 10 V-Akkumulatorenbatterie entnommen und ist daher hinreichend konstant. Die bei den Messungen berücksichtigte Remanenz beträgt 6 Gauß.

Die Absorption der Elektronen und Positronen geschieht in Aluminiumfolien *A*, deren Fläche ausgemessen und deren Masse auf einer Mikrowaage** der Empfindlichkeit $1 \mu\text{g/Skt}$ bestimmt wird. Die insgesamt 240 Folien haben Stärken zwischen $0,5$ und 100μ mit einem mittleren Fehler von $0,5\%$. Ungleichmäßigkeiten in der Dicke und trotz sorgfältiger Auswahl etwa noch vorhandene Löcher werden als vernachlässigbar angenommen. Bei mehreren übereinandergelegten Folien gleichen sie sich auch größtenteils aus, wie sich bei der Messung der Absorptionskurven zeigt. Die Aluminiumfolien werden auf die je 24 Löcher von vier auswechselbaren Revolverscheiben aufgebracht, einzeln oder bis zu 7 Stück übereinander. So kann bei den Messungen die Schichtdicke von $0,15$ bis 33 mg/cm^2 variiert werden.

Als Nachweisgerät dient ein Geiger-Müller-Zählrohr *Z* mit einem seitlichen Eintrittsfenster von $7,4 \text{ mm}$ Durchmesser. Die Fensterfolie aus Zaponlack ist $0,01 \text{ mg/cm}^2$ stark und mit $0,01 \text{ mg/cm}^2$ Al bedampft, was als zusätzliche Absorptionsschicht berücksichtigt wird. Der Abstand zwischen Absorptionsfolie *A* und Zaponfolie beträgt 5 mm ; der mittlere Raumwinkel von der Absorptionsfolie ins Zählrohrfenster hinein ist π . Als Füllgas wird ein Gemisch aus 25 Torr Argon und 5 Torr Äthylen verwendet, was noch ein zuverlässiges Arbeiten des Zählrohres gewährleistet.

Die Wände um die Quelle herum sind mit Aluminium ausgekleidet. Vor Absorber und Zählrohr sitzt noch eine Doppelblende *D*. Die Pumpe *P* hält ein Vakuum von $2 \cdot 10^{-6}$ Torr aufrecht. Zwischen Quelle und Detektor befindet sich eine Bleiabschirmung Pb von etwa 12 cm .

3. Elektronen- und Positronenquellen

Elektronen von 10 bis 26 keV Energie werden von einer Beschleunigungsapparatur erzeugt, die an die Stelle *Q* (Fig. 1) gebracht werden kann. Die Hochspannung liefert ein dreistufiger Kaskadengenerator, dessen Welligkeit $0,06\%$ beträgt. Das Kathodenstrahlrohr enthält eine Haarnadelkathode und einen Wehnelt-Zylinder. Den Heizstrom liefern Bleisammler, die Wehnelt-Spannung eine Anodenbatterie. Mit dieser Anordnung wird der Strahlengang optisch justiert, indem an die Stelle des Zählrohres ein ZnS-Schirm gebracht wird. Das Spektrometer bildet

* Zur Konstruktion siehe EWALD, H., u. H. HINTENBERGER: Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie. Weinheim 1953.

** Sartorius MPR 5.

die Elektronenquelle auf einen Strichfocus von etwa 2 mm Breite und 7 mm Höhe ab.

Ein ThB-Präparat findet für Elektronenenergien über 24 keV Verwendung. Die drei Präparatsträger, die für die Messungen abwechselnd benutzt werden, sind Stifte aus V2A-Stahl, deren polierte Stirnflächen von 1 mm Durchmesser in Th-Emanation aktiviert werden. Die Aktivität beträgt etwa 0,5 mC. Mit den Konversionslinien A und F des ThC und ThB wird die Apparatur nochmals justiert und das Spektrometer geeicht, wobei die $B\varrho$ -Werte von SIEGBAHN und EDVARSON²⁰ benutzt werden.

Der einzige hier brauchbare Positronenstrahler ist ^{22}Na ($T_{\frac{1}{2}} = 2,6a$). Das Ziel war, bei diesem Spektrum mit der verhältnismäßig hohen Maximalenergie von 540 keV eine möglichst große Ausbeute an Positronen sehr kleiner Energie zu erreichen. Das verwendete Präparat* von 1 mC Stärke lag in Form von 1 cm³ NaCl in wässriger Lösung vor bei einer spezifischen Aktivität von 2,5 mC/mg Na. Die Lösung wird auf einem Platinteller von 8 mm Durchmesser eingedampft, was eine Präparatdicke von 2,3 mg/cm² ergibt. Die große Rückstreuung des Platins ist hier erwünscht. Eine 2 mg/cm² starke Hostaphan-Folie** schließt das Präparat ab. Die so hergestellte Quelle gestattet, für Energien von 16 keV an Absorptionskurven von Positronen zu messen.

Für jede der drei Strahlenquellen wird das Auflösungsvermögen des Spektrometers bestimmt. Es ergibt sich für den Kathodenstrahl und das ThB-Präparat von 1 mm Durchmesser zu $\Delta B\varrho/B\varrho = \pm 3,5\%$, für das ^{22}Na -Präparat zu $\Delta B\varrho/B\varrho = \pm 4\%$. Im letzteren Falle dient ein mit ThB aktiviertes Nickelblech von ebenfalls 8 mm Durchmesser als Quelle; die Eichung und Messung erfolgt wieder an den Konversionslinien A und F .

4. Meßergebnisse

Die Absorption von Elektronen und Positronen bestimmter Energie wird gemessen, indem das Spektrometer auf diese Energie eingestellt und mit dem Zählrohr die Intensität in Abhängigkeit von der vorgeschalteten Absorberdicke aufgenommen wird. Trägt man die Intensität $N(x)$ in logarithmischem Maßstab über der Absorberdicke x in linearem Maßstab auf, so bezeichnet nach CHALMERS²¹ diejenige Schichtdicke, bei der die Absorptionskurve in den Untergrund einmündet, die Maximale Reichweite R (siehe dazu auch FLAMMERSFELD¹).

Das wird bei 20 verschiedenen Energien zwischen 10,6 und 25,6 keV für Kathodenstrahlen und bei 30 Energien zwischen 24,5 und 161,8 keV

* Aus Amersham, Großbritannien.

** Hersteller: Kalle & Co., Wiesbaden-Biebrich.

²⁰ SIEGBAHN, K., u. K. EDVARSON: Nuclear Phys. **1**, 137 (1956).

²¹ CHALMERS, J. A.: Proc. Cambridge Phil. Soc. **25**, 331 (1929).

für Elektronen des ^{212}Pb durchgeführt. Dabei wird im ersten Falle durch Vergleichsmessungen ohne Absorber die Konstanz der Zählraten ständig überprüft; im zweiten Falle werden die Zählraten auf den radioaktiven Abfall des ^{212}Pb ($T_{1/2} = 10,6$ h) korrigiert unter Bezug auf die Intensität ohne Absorber $N(0)$ zu Beginn der jeweiligen Meßreihe. In gleicher Weise werden die Positronenreichweiten für 33 Energiewerte zwischen 16,4 und 158,3 keV bestimmt.

Die Ergebnisse zeigt Fig. 2. Die Energie E ist als Funktion der oben definierten Reichweite R in doppelt logarithmischem Maßstab aufge-

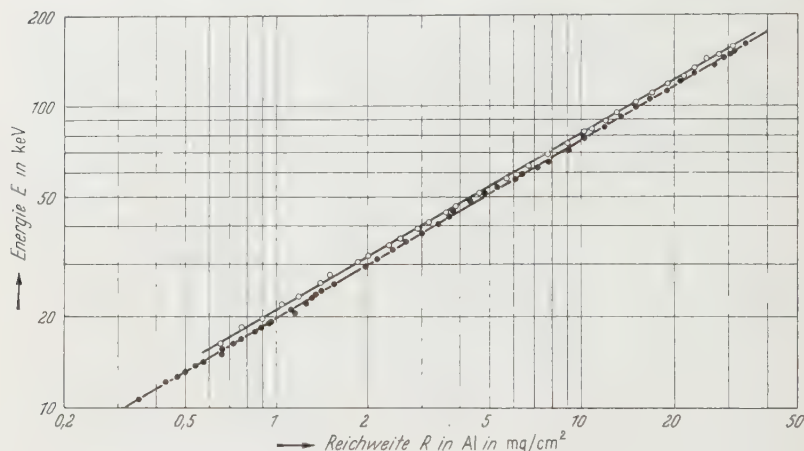


Fig. 2. Energie-Reichweite-Beziehungen. —●— Für Elektronen: $E = 20,0 \cdot R^{0,588}$; —○— für Positronen: $E = 21,2 \cdot R^{0,592}$

tragen. Die Meßpunkte aller Elektronenreichweiten lassen sich am besten durch eine Gerade anpassen, für die sich die Formel ergibt

$$E^- = 20,0 \cdot R^{0,588} \quad (E \text{ in keV}, R \text{ in mg/cm}^2) \quad (1)$$

oder

$$R^- = 773 \cdot E^{1,70} \quad (E \text{ in MeV}, R \text{ in mg/cm}^2). \quad (2)$$

Bei Berücksichtigung des Auflösungsvermögens des Spektrometers sowie der Unsicherheit in der Auswertung der Absorptionskurven und in der Bestimmung der Foliendicken kann der mittlere Fehler des Einzelwertes in der Energie und in der Reichweite zu je $\pm 2\%$ ausgesetzt werden. Man sollte in der Energie einen größeren Fehler erwarten wegen des geringeren Auflösungsvermögens des Spektrometers. Aber die Tatsache, daß die Reichweiten der Kathodenstrahlen, deren Energie sehr viel genauer zu messen ist, sich so gut an die der Th-Elektronen anschließen und daß das gleiche auch für die mit Konversionselektronen der

Linien A und F gemessenen Reichweiten gilt, rechtfertigt den angegebenen Fehler. Für die mittlere Abweichung der insgesamt 50 Werte von der Formel liefert eine Fehlerabschätzung etwa $\pm 0,3\%$.

Die Meßwerte der Positronenreichweiten lassen sich in der Darstellung Fig. 2 am besten durch eine Gerade anpassen, die durch die Formel

$$E^+ = 21,2 \cdot R^{0,582} \quad (3)$$

(E in keV, R in mg/cm^2)

oder

$$R^+ = 759 \cdot E^{1,72} \quad (4)$$

(E in MeV, R in mg/cm^2)

beschrieben wird. Hier ergibt sich der mittlere Fehler des Einzelwertes in der Energie zu $\pm 3\%$ und in der Reichweite zu $\pm 2\%$. Die mittlere Abweichung der 33 Meßwerte von Formel (3), (4) wird auf Grund einer Fehlerabschätzung ebenfalls zu etwa $\pm 0,3\%$ bestimmt. Im ganzen hier untersuchten Bereich haben also Positronen eine geringere Reichweite als Elektronen der gleichen Energie.

Fig. 3 zeigt zum Vergleich einige der gemessenen Absorptionskurven von Elektronen und Positronen. Die Zählraten $N(x)$ bei der Absorberdicke x sind — nach Abzug des Untergrundes N_0 — jedes Mal auf die Anfangsintensitäten $N(0)$ ohne Absorber bezogen. Die beiden zur selben Energie gehörenden Absorptionskurven haben jeweils den gleichen Verlauf, nur liegt die Positronenkurve stets unter der Elektronenkurve und mündet — entsprechend der geringeren Reichweite — bei einer kleineren Absorberdicke in die Intensität Null ein. Im übrigen haben alle den für Absorptionskurven typischen Verlauf.

Die Entstehung von Röntgenbremsstrahlung in den Aluminiumfolien kann keinen meßbaren Einfluß auf die Reichweitebestimmung

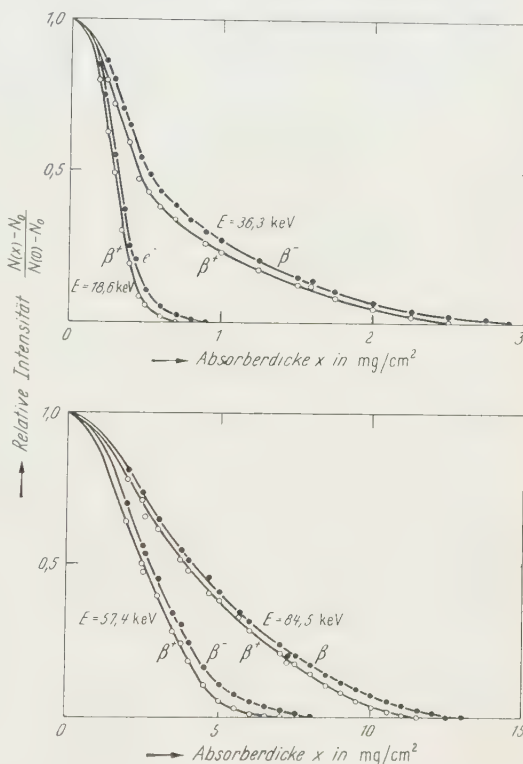


Fig. 3. Absorptionskurven. Von Kathodenstrahlen (e^-) und Elektronen des ^{212}Pb (β^-) —●—; von Positronen des ^{22}Na (β^+) —○—

haben, wie eine Abschätzung zeigt. Dazu wird der Wirkungsquerschnitt für Bremsstrahlung einer Darstellung bei HEITLER²² und die Ansprechwahrscheinlichkeit des Aluminiumzählrohrs der Arbeit von MAIER-LEIBNITZ²³ entnommen. Daneben tritt aber bei Positronen noch die Vernichtungsstrahlung auf. Durch die Anordnung des Präparates entsteht der überwiegende Teil dieser Strahlung in der Präparatunterlage oder in deren unmittelbaren Nähe und ist daher im Nulleffekt ohne Magnetfeld bereits enthalten. Die Positronen der eingestellten Energie, die in der Absorberfolie, oder diejenigen benachbarter Energien, die in der Blende *D* (Fig. 1) absorbiert werden, senden ihre Vernichtungsquanten zum Teil ebenfalls ins Zählrohr. Das liefert bei der Messung des Untergrundes einen von der primären Positronenintensität abhängenden Anteil, der bis zu 30 Impulsen pro Minute beträgt. Die Vernichtungsstrahlung macht sich also durchaus bemerkbar, sie ist aber bei der Auswertung der Absorptionskurven mit berücksichtigt.

5. Diskussion

Die Ergebnisse sind nun mit früheren Arbeiten zu vergleichen. Dabei zeigt sich, daß die hier gemessenen Maximalen Reichweiten der Elektronen — Formel (1) bzw. (2) — bei der gleichen Energie um durchschnittlich 12% größer sind als die Praktischen Reichweiten nach den Formeln von KATZ und PENFOLD⁴ sowie LANE und ZAFFARANO⁷. Dieser Unterschied ist aus der Verschiedenheit der Reichweitendefinitionen zu erwarten: die Praktische Reichweite wird gewonnen, indem man den mehr oder weniger linearen Teil der Absorptionskurve auf den Untergrund extrapoliert.

Die Herleitung der Formel von FLAMMERSFELD¹ erfolgte, wie schon erwähnt, für kleine Energien in Anlehnung an das Whiddingtonsche Gesetz

$$R_w \sim \beta^4 \sim E^2. \quad (5)$$

Dieses ergibt sich als Grenzfall für $\beta \ll 1$ aus einer Beziehung von BOHR²⁴

$$R_w = C [(1 - \beta^2)^{\frac{1}{2}} + (1 - \beta^2)^{-\frac{1}{2}} - 2], \quad (6)$$

wobei R_w die Wahre Reichweite, $\beta = v/c$ die Elektronengeschwindigkeit in Bruchteilen der Lichtgeschwindigkeit und C eine Konstante ist. Theoretischen Berechnungen liegt ja stets die Wahre Reichweite zugrunde, die den gesamten Weg darstellt, den das Teilchen in der Materie bis zu seiner vollständigen Abbremsung zurückgelegt hat. Ein Vergleich

²² HEITLER, W.: The Quantum Theory of Radiation. Oxford 1954.

²³ MAIER-LEIBNITZ, H.: Z. Naturforsch. **1**, 243 (1946).

²⁴ BOHR, N.: Phil. Mag. J. Sci. **25**, 10 (1913); **30**, 581 (1915).

der Flammersfeldschen Formel mit (1) erhärtet nun die Tatsache, daß das Whiddingtonsche Gesetz (5) keine Gültigkeit mehr hat, daß also der Bohrsche Ausdruck (6) nicht auf kleine Energien anwendbar ist. Vielmehr trägt der Export 1,7 in der Beziehung $R = a \cdot E^n$ den Verhältnissen in dem hier untersuchten Energiebereich am besten Rechnung.

Ein aufschlußreicher Vergleich läßt sich schließlich mit den Ergebnissen von NELMS¹⁹ führen. Dort wird zunächst der Energieverlust auf Grund von Ionisation und Anregung nach der Theorie von ROHRICH und CARLSON¹² berechnet und daraus die Wahre Reichweite gemäß

$$R_w = \int_0^E \left(- \frac{dE'}{dx} \right)^{-1} dE', \quad (7)$$

wobei E die Anfangsenergie der Teilchen ist. Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Maximalen Reichweiten von Elektronen und Positronen — Formeln (2) und (4) — sind nun jeweils um durchschnittlich 12% kleiner als die von NELMS berechneten Wahren Reichweiten —

Formel (7) —, was sich wiederum aus den verschiedenen Definitionen erklärt. Dagegen wird der allgemeine Verlauf der Energie-Reichweite-Beziehungen durch Zugrundelegen dieses Energieverlustes nach ROHRICH und CARLSON sehr gut beschrieben: die entsprechenden Kurven laufen fast völlig parallel.

Diese Übereinstimmung wird durch folgendes noch verdeutlicht. Dividiert man Formel (4) durch Formel (2), so erhält man als Verhältnis von Positronenreichweite R^+ zur Elektronenreichweite R^-

$$R^+/R^- = 0,982 \cdot E^{0,02} \quad (E \text{ in MeV}). \quad (8)$$

Dieses Reichweiteverhältnis als Funktion der logarithmisch aufgetragenen Energie ist in Fig. 4 zusammen mit dem von NELMS¹⁹ berechneten dargestellt. Im gesamten Bereich von 16 bis 160 keV zeigen die beiden Kurven nahezu den gleichen Verlauf. Die leichte Abweichung der aus (8) gewonnenen Kurve gegenüber der theoretischen kann schon durch eine Änderung der Exponenten in den Formeln (2) und (4) um nur 0,1% behoben werden. Innerhalb der Fehlergrenzen ergibt sich also eine gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem hier gemessenen Verhältnis R^+/R^- .

Fragt man nach der Ursache des Unterschiedes zwischen Elektronen- und Positronenreichweiten, so muß das Zusammenwirken mehrerer

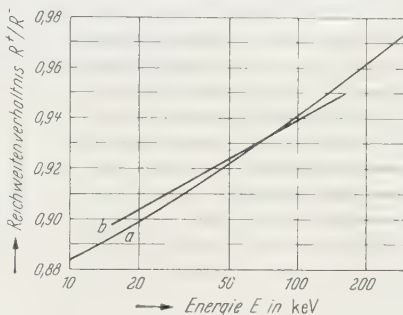


Fig. 4. Verhältnis von Positronenreichweite R^+ zur Elektronenreichweite R^- . a Berechnete Werte von NELMS; b vorliegende Messungen, Formel (8)

Faktoren betrachtet werden. Einmal ist, wie schon ausgeführt, die beobachtete Einzelstreuung^{9,10} wie auch die Rückstreuung¹¹ von Elektronen größer als die von Positronen. Für die elastische Streuung der Teilchen am Coulomb-Feld des Atomkernes ist der differentielle Wirkungsquerschnitt für Positronen $(d\sigma/d\Omega)^+$ und Elektronen $(d\sigma/d\Omega)^-$ nach der Theorie von MCKINLEY und FESHBACH²⁵

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{\pm} = \left(\frac{e^2 Z}{2\beta^2 \Gamma}\right)^2 \cdot \frac{1}{\sin^4 \Theta/2} \left[1 - \beta^2 \sin^2 \frac{\Theta}{2} \mp \alpha Z \pi \beta \sin \frac{\Theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\Theta}{2}\right)\right]. \quad (9)$$

Hierbei ist Z die Kernladungszahl der absorbierenden Substanz, $\Gamma = E + mc^2$ die Gesamtenergie der Teilchen, Θ der Streuwinkel, e die Elementarladung, $\alpha = 1/137$ die Feinstrukturkonstante. Der dritte Term in der Klammer ist für Positronen zu subtrahieren, für Elektronen zu addieren. Daraus folgt, daß dieser Streuquerschnitt für Elektronen stets größer ist als für Positronen. Doch bei kleinen Kernladungszahlen ($\alpha Z \ll 1$) ist der Unterschied nur gering.

Andererseits erleiden die Teilchen einen Energieverlust durch unelastische Streuung an den Elektronen der Atomhüllen. Der mittlere Energieverlust für Positronen $(-dE/dx)^+$ und Elektronen $(-dE/dx)^-$ ist nach Formeln von ROHRICH und CARLSON¹² in der Schreibweise von NELMS¹⁹

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)^{\pm} = \frac{2\pi N e^4 Z}{m v^2 A} \left[B_0^{\pm} - 2 \left(\ln Z + \ln \frac{I/10}{Z}\right)\right]. \quad (10)$$

I ist die mittlere Ionisierungsenergie des Absorbermaterials in eV, A dessen Massenzahl, m die Ruhmasse der Elektronen, v ihre Geschwindigkeit. Formel (10) stellt bis auf B_0^{\pm} im wesentlichen den Energieverlust nach BETHE²⁶ dar. Die Funktion B_0^{\pm} hängt nur von der Teilchenenergie und nicht von der absorbierenden Substanz ab; sie berücksichtigt zusätzlich die Spinwechselwirkung und den Austauscheffekt. Die Spinwechselwirkung hat für Positronen eine stärkere Bremsung zur Folge als für Elektronen; ihr Einfluß ist bei kleinen Energien am größten. Der Austauscheffekt ist erst bei größeren Energien merklich und bewirkt, daß dort der Energieverlust von Elektronen größer als der von Positronen ist. Durch das Zusammenwirken beider Effekte wird die Funktion B_0^+ bei Energien von 0 bis 350 keV größer als B_0^- , bei höheren Energien dagegen kleiner. Insgesamt wird somit bei kleinen Energien der Energieverlust von Positronen größer als der von Elektronen.

Bei den vorliegenden Verhältnissen ($Z = 13$, $E < 162$ keV) überwiegt nun die größere Bremsung der Positronen ihre kleinere elastische Streuung: die Positronen haben eine kürzere Reichweite als Elektronen. Die

²⁵ MCKINLEY, W. A., u. H. FESHBACH: Phys. Rev. **74**, 1759 (1948).

²⁶ BETHE, H. A.: Handbuch der Physik, Bd. 24, S. 519. Berlin 1933.

Berechnung der Wahren Reichweiten von NELMS nach (6) erfolgt durch Integration der Formel (10). Die Tatsache, daß das gemessene Reichweitenverhältnis R^+/R^- mit dem berechneten übereinstimmt, zeigt, daß im hier untersuchten Energiebereich das unterschiedliche Verhalten von Elektronen und Positronen durch ihren Unterschied im Energieverlust bestimmt wird.

Herrn Professor Dr. A. FLAMMERSFELD, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, habe ich für viele fördernde Diskussionen zu danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft danke ich für die bereitgestellten Mittel.

Aus dem Physikalischen Laboratorium Mosbach

Überstruktur im Elektronen-Beugungsdiagramm eines Glimmerkristalls

Von

OTTO RANG

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 12. März 1958)

Es wird über die Beobachtung von Elektronen-Beugungsdiagrammen eines Glimmers berichtet, die neben einer Wabenstruktur eine Fülle gleichmäßig verteilter Zusatzreflexe aufweisen. Die Wabenstruktur folgt unmittelbar aus der gegenseitigen Verdrehung zweier Schichten des Kristalls um $13,18^\circ$, während die Zusatzreflexe eine Folge von zweifacher Gitterreflexion in den gegeneinander verdrehten Kristallschichten sind. Der Gedanke einer virtuellen Elementarzelle als „Ursache“ für die Zusatzreflexe wird im Hinblick auf seine Bedeutung für die Elektronen-Interferometrie erörtert

Zum Kristallwachstum

Bei der Beugungsuntersuchung von Glimmerkristallen, deren 001-Kristallebenen etwa senkrecht zum Elektronenstrahl lagen, beobachtete T. HIBI [1], daß bei zunehmender Kristalldicke sprunghaft eine Verdoppelung oder Vervielfachung der Beugungsdiagramme auftrat. Jedes neu hinzukommende Diagramm war jeweils um 10° um den 001-Vektor des reziproken Gitters verdreht. HIBI schloß daraus, daß sich beim Wachsen des Kristalls offenbar verschiedene Schichten parallel zur 001-Kristallebene bilden, die gegeneinander um 10° verdreht sind, wobei als Drehachse vermutlich der 001-Gittervektor des reziproken Gitters fungiert.

Die Frage, ob es sich dabei um das normale Wachstum von Glimmer oder um eine Abnormität handelt, läßt HIBI in der zitierten Arbeit offen. Die im folgenden gezeigten Elektronen-Beugungsaufnahmen von Glimmer dürften in diesem Zusammenhang HIBIs Beobachtungen ergänzen. Es ist zwar nicht erwiesen, ob sie von einem tordiert gewachsenen Glimmer stammen, doch durch die besondere Regelmäßigkeit der beobachteten Beugungsphänomene wird dieser Schluß nahegelegt.

Fig. 1 zeigt eines dieser charakteristischen Beugungsdiagramme. Durch Dejustierung der Beugungslinse wurde der Primärfleck dabei absichtlich etwas zur Seite verlagert, um Reflexe möglichst hoher Ordnung photographieren zu können. Die an das Muster von Bienenwaben erinnernde Struktur des Diagramms kommt dadurch zustande, daß die

Diagramme der beiden gegeneinander verdrehten Glimmer-Schichten gleichzeitig auftreten. Die in der Figur eingezeichneten Pfeile zeigen die Zuordnung einiger gleich indizierter Reflexe in den beiden Diagrammen.

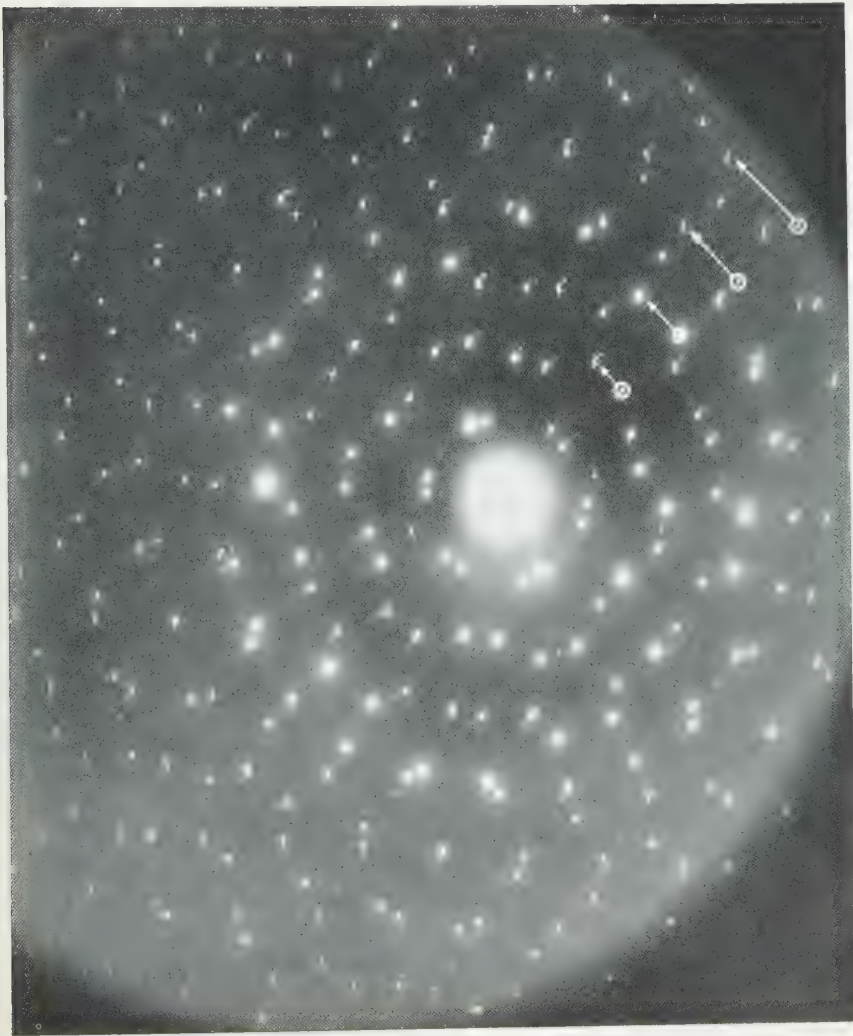


Fig. 1. Elektronen-Beugungsdiagramm eines aus zwei gegeneinander verdrehten Schichten bestehenden Glimmer-Einkristalls (R 1030)

Um Ordnung in die Vielfalt der Reflexpunkte zu bringen, dürfte es zweckmäßig sein, bei der Indizierung die von den beiden Kristallschichten stammenden Gitterreflexe durch Voranstellen der Buchstaben *a* und *b* gesondert zu kennzeichnen. Das ist an einigen Stellen der Fig. 2, die

einen Ausschnitt aus Fig. 1 wiedergibt, geschehen. Besonderes Augenmerk verdient der a -280-Reflex. Er deckt sich nämlich mit dem b -370-Reflex der Glimmerschicht b , so daß dadurch zusammen mit der gleichzeitigen Überdeckung der entsprechend symmetrischen Reflexe die

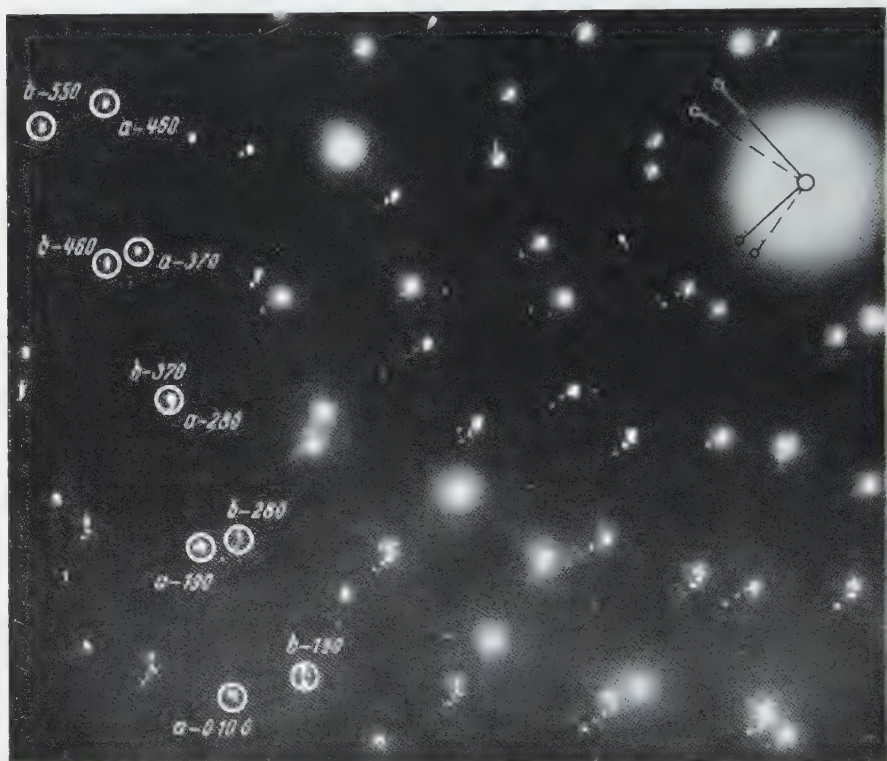


Fig. 2. Ausschnitt aus Fig. 1. Die elementaren Translationen der beiden reziproken Gitter liegen parallel zur Bildebene; sie sind maßstäblich, vom Primärfleck ausgehend, eingezeichnet

„Waben“ in den äußeren Bezirken des Diagramms entstehen. Sieht man der Einfachheit halber das Diagramm als sechsfach sternsymmetrisch an, so folgt aus dem Übereinanderfallen der erwähnten Reflexe durch einfache geometrische Überlegungen, daß der Drehwinkel der beiden Glimmerschichten

$$\varphi = 2 \arctan (0,2/\sqrt{3}) = 13,18^\circ$$

betragen muß. Man könnte diesen Winkel auch unmittelbar als Verdrehungswinkel aus dem Diagramm entnehmen, doch ist dabei die Genauigkeit wegen des häufig auftretenden Verzeichnungsfehlers der Diagramme vermutlich geringer.

Die Überstruktur im Beugungsdiagramm

Neben der Abweichung des Verdrehungswinkels weisen jedoch die hier gezeigten Diagramme noch eine weitere Besonderheit gegenüber den von H1BI veröffentlichten auf: Bei genügend langer Belichtungszeit der Platten wird zwischen den gewohnten Reflexen des Diagramms eine Fülle von



Fig. 3. Beugungsdiagramm mit Überstruktur (R 1024)

weiteren Reflexen sichtbar (Fig. 3). Sie sind, wie man vor allem aus dem in Fig. 4 nachvergrößerten Ausschnitt erkennen kann, vollkommen gleichmäßig in den Zwischenräumen zwischen den a - und b -Reflexen verteilt. Ihr an einer beliebigen Stelle markierter kürzester Abstand x ist genau so groß wie der Abstand zwischen dem a -020- und dem b -020-Reflex. Zwischen dem Winkelabstand ϑ_u der Überstruktur-Reflexe und dem Verdrehungswinkel q der beiden Kristallschichten läßt sich damit sofort die Beziehung

$$\vartheta_u = 2\vartheta_{020} \sin(q/2)$$

(ϑ_{020} = Bragg-Winkel des 020-Reflexes) entnehmen. Denn wegen der Kleinheit aller Ablenkwinkel sind die Punktabstände im Beugungsdiagramm diesen Winkeln proportional.

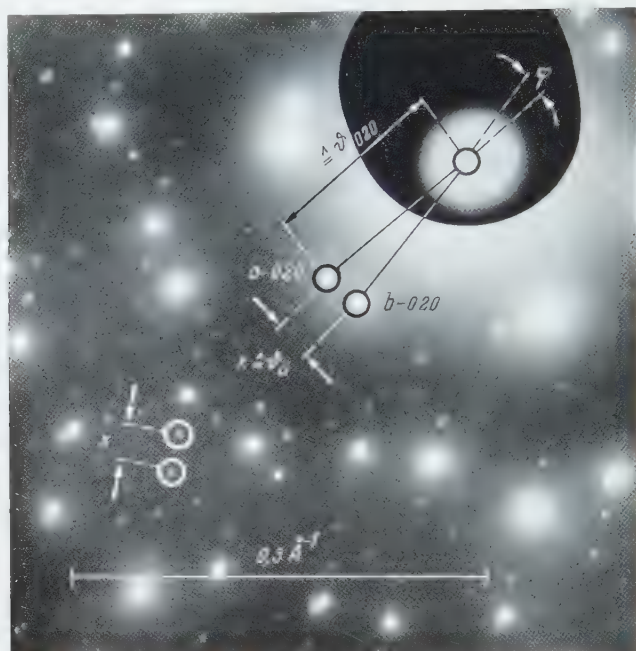


Fig. 4. Zentraler Ausschnitt aus Fig. 3

Berücksichtigt man weiter die Ablenkbedingung in der für kleine Winkel gültigen Form

$$n \lambda = d \vartheta$$

(n = Ordnung der Interferenz, λ = Elektronenwellenlänge, d = Netzebenen-Abstand bzw. Gitterkonstante, ϑ = Ablenkwinkel), so folgt für die „Gitterkonstante“ d_{ii} der Überstruktur

$$d_{ii} = \lambda / \vartheta_{ii} = \lambda / 2 \vartheta_{020} \sin (\varphi / 2).$$

Andererseits ist aber die Gitterkonstante

$$d_{020} = \lambda / \vartheta_{020},$$

so daß man mit dem für Glimmer etwa gültigen Wert von $d_{020} = 4,5 \text{ \AA}$ und mit $\varphi = 13,18^\circ$ die Gitterkonstante d_{ii} zu

$$d_{ii} = d_{020} / 2 \sin (\varphi / 2) = 19,65 \text{ \AA}$$

erhält. Es möge an dieser Stelle auch das Verhältnis der Gitterkonstanten festgehalten werden.

$$d_u/d_{020} = 4,36$$

Diese, hier für die 020-Periodizität durchgeführte Rechnung gilt näherungsweise auch für die 110- und $1\bar{1}0$ -Ebenen, die zur 020-Ebene näherungsweise sternsymmetrisch angeordnet sind. Da eine strenge Berücksichtigung der in Wirklichkeit monoklinen Kristallstruktur des Glimmers wegen der Ungenauigkeit des Diagramms nicht möglich ist, wird man vereinfachend auch weiterhin eine hexagonale Kristallstruktur den Überlegungen zugrunde legen.

Im allgemeinen sind wegen der Kleinheit der Bragg-Winkel die Elektronen-Beugungsdiagramme Bilder von Schnitten durch das reziproke Gitter, bzw. im Fall der hier gezeigten Abbildungen liegen Bilder der *beiden* reziproken Gitter a und b vor (von den Zusatzreflexen möge man zunächst absehen). Infolgedessen kann auch ein Eichmaßstab eingetragen werden. Ihm liegen die gleichen Überlegungen zugrunde wie bei der Berechnung von d_u . Selbstverständlich könnte man den Eichmaßstab zur Messung von d_u benützen. Die Berechnung ist jedoch genauer.

Eine virtuelle Elementarzelle als „Ursache“ der Überstruktur

Faßt man die zusätzlichen Intensitätspunkte als Punkte eines reziproken Gitters auf, so muß man eine wesentlich größere Elementarzelle als die des normalen Glimmer-Gitters als Ursache für die Feinstruktur annehmen. Diese Elementarzelle würde beispielsweise auftreten, wenn die Kristallgitter der beiden gegeneinander verdrehten Glimmerschichten a und b nicht übereinander lägen, sondern ineinander geschachtelt wären. Dieser Fall ist schematisch in Fig. 5 aufgezeichnet. Oben, wo die Kristalle sich nicht durchdringen, ist je eine normale Elementarzelle skizziert, in der Bildmitte sieht man die infolge der Durchdringung neu entstandene größere Elementarzelle. Aus einfachen geometrischen Überlegungen folgt, daß sie linear $\sqrt[4]{19}$ mal = 4,36mal größer ist als die ursprüngliche Elementarzelle. Der Faktor $\sqrt[4]{19}$ entspricht dabei genau dem aus dem Beugungsdiagramm ermittelten Wert d_u/d_{020} . Während also das Beugungsdiagramm und damit das reziproke Gitter in den zwei abgebildeten Translationsrichtungen eine $\sqrt[4]{19}$ mal feinere Struktur erhält, überlagert sich der normalen Kristallstruktur des Glimmers in den analogen Translationsrichtungen eine $\sqrt[4]{19}$ mal gröbere.

Nun sind aber die beiden Kristallgitter der Schichten a und b offenbar nicht ineinander, sondern in Strahlrichtung hintereinander angeordnet. Die Überstruktur des Beugungsdiagramms resultiert daher nicht aus einer reellen Überstruktur im Kristallgitter, sondern beruht auf einer Mehrfachreflexion in den beiden Glimmerschichten.

Trotzdem sind die Überlegungen, die hinsichtlich der virtuellen Elementarzelle angestellt wurden, sinnvoll. Denn derartige scheinbare Überstrukturen sind — obwohl es in dem vorliegenden Fall aus hier nicht zu diskutierenden Gründen unterblieben ist — bei ausreichender Kohärenz der Elektronenstrahlung und bei genügend gutem Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops abbildbar. In einem anderen Fall

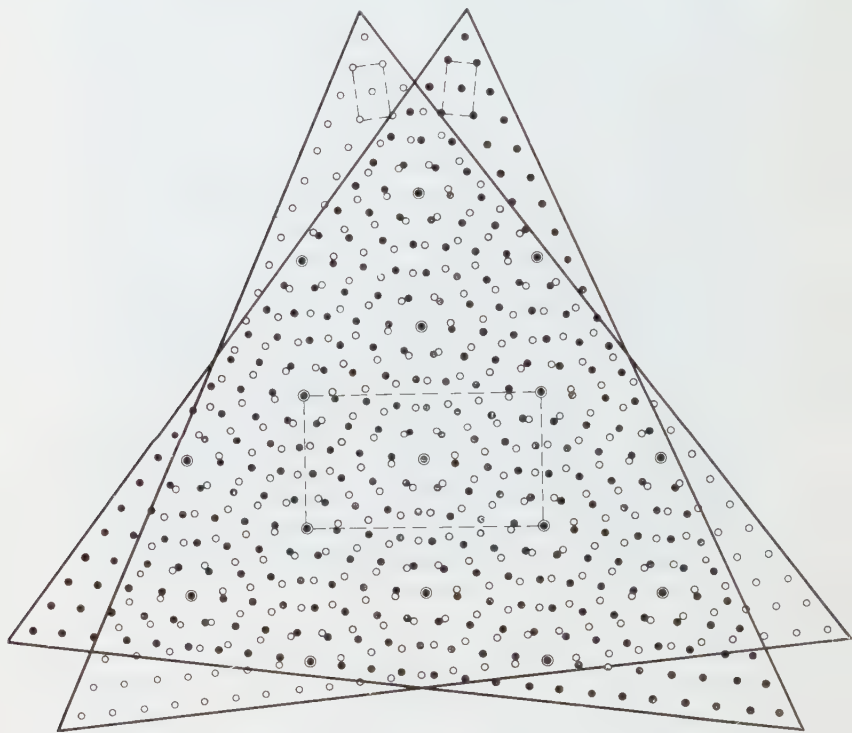


Fig. 5. Zur Entstehung einer neuen Elementarzelle bei ineinander geschachtelten, gegeneinander verdrehten Kristallgittern

konnte dies der Verfasser [2] an Hand einer durch Verschiebung von 110-Netzebenen entstehenden Elektronen-Interferenz an Hohlstellen in Glimmerkristallen erstmalig nachweisen. Die damals als Ferninterferenz bezeichnete Erscheinung war zwar schon früher [3], [4] in anderer Form beobachtet worden, doch daß man sich zu ihrem Verständnis die entsprechenden Netzebenen beider Kristalle ineinander projiziert denken darf, wurde zuerst an den vom Verfasser beobachteten Interferenzen gezeigt. Die Fruchtbarkeit dieses Gedankens hat sich inzwischen dadurch erwiesen, daß die Abbildung der durch Ferninterferenz entstehenden Scheinstrukturen Rückschlüsse auf die Real-Kristallstruktur, insbesondere auf Unregelmäßigkeiten im Aufbau der Kristallgitter erlaubt [5], [6], [7].

Die Überstruktur als Folge von Mehrfachreflexion

Wie man sich die Entstehung der Zusatzreflexe im Beugungsdiagramm ohne Zuhilfenahme einer scheinbaren Überstruktur vorzustellen hat, sei abschließend kurz skizziert: Im Grunde genommen lehnt man sich dabei an Vorstellungen von CHR. MENZEL-KOPP [8] an, die bei Untersuchungen von Kristallgitter-Interferenzen im konvergenten Bündel bereits den Gedanken der Mehrfachreflexion gründlich erörtert hat. Während jedoch bei ihren Arbeiten die Mehrfachreflexion innerhalb

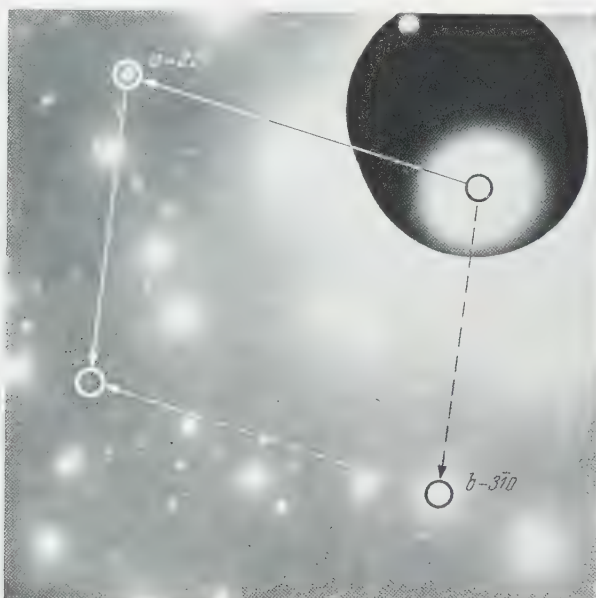


Fig. 6. Zur Erläuterung der Mehrfachreflexion (Ausschnitt etwa wie Fig. 4)

desselben (dicken) Kristalls diskutiert wurde, liegt jetzt eine Trennung in zwei (dünne) Kristallgitter vor. Das Gitter der zweiten Kristallschicht wird in diesem Fall nicht mehr von einem einzigen Primärstrahl getroffen, sondern von einer großen Zahl von Strahlen, von denen jeder wieder ein eigenes Beugungsdiagramm erzeugt. So ist in Fig. 6 einer der Überstruktur-Punkte willkürlich herausgegriffen und seine Entstehung zwanglos erklärt: Der Reflex $a-220$ wirkt beispielsweise als Primärstrahl für die Kristallschicht b . Der nunmehr vom Punkte $a-220$ ausgehende $b-310$ -Reflex (parallel zu dem von 000 ausgehenden $b-310$ -Reflex) liefert bereits den Punkt der Überstruktur. Selbstverständlich können auch andere Mehrfachreflexionen zum gleichen Zusatzreflex führen.

Sicher wäre es von Interesse, auch nach der Intensität der durch die Überstruktur hervorgerufenen Reflexe zu fragen. Doch könnte eine

entsprechende Berechnung aus den hier vorliegenden Aufnahmen kaum nachgeprüft werden. Denn die vorliegenden Bilder sind ja Diagramme infolge von Raumgitter-Beugung. Sie kommen nur dadurch zustande, daß der Kristall verknittert ist, so daß die für die einzelnen Reflexe notwendigen günstigen Reflexionslagen an verschiedenen Stellen des Kristalls vorliegen. Daher hängt die Helligkeit der Beugungspunkte im Diagramm stark von der Verknitterungsform ab und gestattet damit keine Kontrolle der Strukturfaktoren.

Die Verknitterung des Kristalls ist an manchen Stellen offenbar so stark, daß in Fig. 3 vereinzelt, in Fig. 1 sogar recht häufig bezüglich der c -Achse höher indizierte Reflexe auftreten. Das äußert sich in einer Verdopplung oder strichförmigen Vervielfachung der Reflexe, wie man sie in Fig. 2 deutlich erkennt. Bei der Indizierung wurde von diesem Effekt abgesehen. Auch die Tatsache, daß Glimmer keinen exakt hexagonalen Aufbau hat, ist bei den Überlegungen außer Betracht geblieben. Selbstverständlich darf man dies bei einer strengeren Auswertung der Diagramme nicht vernachlässigen. Zum prinzipiellen Verständnis der Überstruktur dürfte jedoch die hier gegebene, vereinfachte Darstellung ausreichen.

Ich danke der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, daß sie die hier gezeigten Elektronenbilder, die ich in ihren früheren „Süddeutschen Laboratorien“ in Mosbach aufgenommen habe, mir zur Auswertung und Veröffentlichung überlassen hat.

Literatur

- [1] HIBI, T.: *Nature*, Lond. **175**, 475 (1955). — [2] RANG, O.: *Z. Physik* **136**, 465 (1953). — [3] MITSUISHI, T., H. NAGASAKI and R. UYEDA: *Proc. Jap. Acad.* **27**, 86 (1951). — [4] SEKI, Y.: *J. Phys. Soc. Japan* **6**, 534 (1951). — [5] HASHIMOTO, H., and R. UYEDA: *Acta crystallogr.* **10**, 143 (1957). — [6] PASHLEY, D. W., J. W. MENTER and G. A. BASSET: *Nature*, Lond. **179**, 752 (1957). — [7] RANG, O. u. H. POPPA: *Naturwiss.* **45**, 239 (1958). — [8] MENZEL-KOPP, CHR.: *Ann. Phys.* **9/6**, 259 (1951).

Aus dem II. Physikalischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin und dem
Laboratorium für die Physik des elektrischen Durchschlags der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin

Zur spektralen Verteilung der Photoleitung in CdS-Einkristallen

Von

K. W. BÖER und H. GUTJAHR

Mit 10 Figuren im Text

(Eingegangen am 23. April 1958)

Es wurde die spektrale Verteilung der Photoleitung im Bereich der Absorptionskante von CdS-Einkristallen in Abhängigkeit von der Realstruktur und der angelegten Spannung untersucht. Außerdem wurde die spektrale Verteilung der Photoleitfähigkeit für verschiedene Bereiche desselben Kristalls untersucht; dabei ergaben sich zum Teil beträchtliche Unterschiede in der Struktur der Photostromkurven. Es konnte gezeigt werden, daß auch besonders glatte CdS-Kristalle aus Bereichen unterschiedlicher Photoleitfähigkeit bestehen.

1. Einleitung

Die spektrale Verteilung der Photoleitfähigkeit von CdS-Einkristallen war bereits mehrfach Gegenstand von Untersuchungen (vgl. ¹⁻¹⁴), wobei die verschiedenen Autoren bei Zimmertemperatur mit natürlichem Licht im allgemeinen eine gelegentlich geringfügig strukturierte spektrale Verteilung mit nur einem Maximum, das zwischen 500 und 570 m μ liegen kann, erhalten. GOBRECHT und BARTSCHAT⁴ gelang an einem nadelförmigen Kristall der Nachweis zweier Maxima bei 500 und 512,5 m μ . Ihre Untersuchungen in polarisiertem Licht zeigten eine Abhängigkeit der

¹ FASSBENDER, F.: Ann. Phys. **5**, 33 (1950).

² GUDDEN, B., u. R. W. POHL: Z. Physik **2**, 361 (1920).

³ BROSER, I., u. R. BROSER-WARMINSKY: Z. Elektrochem. **61**, 209 (1957).

⁴ GOBRECHT, H., u. A. BARTSCHAT: Z. Physik **136**, 224 (1953).

⁵ LASCHKAREW, W. E., u. G. A. FEDORUS: Isw. Akad. SSSR., Ser. Phys. **16**, 81 (1952).

⁶ PUTZEIKO, E. K.: Isw. Akad. SSSR., Ser. Phys. **15**, 707 (1951).

⁷ BERGMANN, G., u. J. HÄNSLER: Z. Physik **100**, 50 (1936).

⁸ FRERICHs, R.: Phys. Rev. **71**, 594 (1947).

⁹ KLICK, C.: Phys. Rev. **89**, 274 (1953).

¹⁰ BUBE, H.: J. theor. Phys. **23**, 1 (1955).

¹¹ GUTJAHR, H.: Z. Naturforsch. **12a**, 1021 (1957).

¹² GROSS, E. F., u. M. A. JAKOBSON: J. Techn. Phys. SSSR. **27**, 1398 (1957).

¹³ GROSS, E. F., A. A. KAPLJANSKI u. B. W. NOWIKOV: J. Techn. Phys. SSSR. **26**, 913 (1956).

¹⁴ BALKANIS, M., u. J. BROSER: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. **61** (1957).

Lage der Maxima von der Polarisationsrichtung. Neuere Untersuchungen¹¹ zeigten ein weiteres Maximum bei 524 bis 525,5 m μ . Mit einer speziellen Untersuchungsmethode erhielten BROSER und BALKANSKI (vgl. ³) eine größere Zahl von Maxima im Bereich zwischen 464 und 570 m μ .

Bei tiefen Temperaturen tritt die Struktur der spektralen Verteilung der Photoleitung deutlicher hervor. Insbesondere konnten GROSS u. Mitarb.^{12,13} bei 77,3° K unter Verwendung von polarisiertem Licht mehrere scharf ausgeprägte Photoleitungsmaxima messen.

Bei der Diskussion dieses Meßergebnisses ergibt sich die Frage, inwieweit die gefundene Struktur der spektralen Verteilung der Photoleitung mit der Struktur der optischen Absorption^{15,16,18} zusammenhängt, und ob diese als Grundgittereffekt verstanden werden kann, oder ob die reale Gitterstruktur für diese Effekte verantwortlich zu machen ist. GROSS u. Mitarb.¹⁵⁻¹⁷ haben diese Frage diskutiert und konnten gewisse Hinweise dafür gewinnen, daß die Realstruktur der Kristalle einen entscheidenden Einfluß ausübt.

Um einen weiteren Beitrag zur Klärung dieser Frage zu leisten, werden im folgenden Messungen der spektralen Verteilung der Photoleitung in Abhängigkeit von der Realstruktur der Kristalle beschrieben.

Nach Untersuchungen von GUDDEN und POHL² treten Veränderungen von Höhe und Lage eines Maximums der Photoleitung auch durch Variation der angelegten Spannung auf. Auch dieser Einfluß wurde hier näher untersucht.

2. Versuchsanordnung und Durchführung der Messungen

Auf blättchenförmige CdS-Einkristalle wurden in einer aus Fig. 1 ersichtlichen Form Indiumkontakte aufgedampft und die Kristalle dann in einem evakuierbaren Rezipienten auf einem durch flüssige Luft kühlbaren Kristallhalter angebracht. Die Belichtung der Kristalle erfolgte von der mit Elektroden versehenen Seite her*.

Die spektrale Zerlegung des anregenden Lichtes wurde mit Hilfe eines Zeiss-Spiegelmonochromators vorgenommen, der mit einem Linien-schreiber gekoppelt war und von einem Motor mit wählbarer Geschwindig-

* Bei einer Belichtung von der „Rückseite“ her verändert sich die spektrale Verteilung der Photoleitung beträchtlich, was auf die Ausbildung entsprechender Raumladungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Lichtanregung zurückgeführt werden kann.

¹⁵ GROSS, E. F., u. M. A. JAKOBSON: Dokl. Akad. Nauk SSSR. **102**, 485 (1955).

¹⁶ GROSS, E. F., B. S. RASBIRIN u. M. A. JAKOBSON: J. Techn. Phys. SSSR. **27**, 1147 (1957).

¹⁷ GROSS, E. F., u. B. S. RASBIRIN: J. Techn. Phys. SSSR. **28**, 237 (1958).

¹⁸ GROSS, E. F., u. B. S. RASBIRIN: J. Techn. Phys. SSSR. **27**, 1398 (1957).

keit angetrieben wurde. Als Lichtquelle diente eine 50 W-Metallfadenlampe. Die auf den Kristall fallende Lichtintensität wurde durch einen Graukeil, der ebenfalls durch den Motor angetrieben wurde, konstant gehalten.

Der Photostrom wurde mit Hilfe eines Meßverstärkers der Firma Clamann & Grahnert verstärkt und durch den Linienschreiber registriert.

Die spektrale Spaltbreite des Monochromators betrug bei $495\text{ m}\mu$ $5,5\text{ \AA}$ und bei $470\text{ m}\mu$ $4,5\text{ \AA}$.

Die Registrierung erfolgte in der Richtung von langen nach kurzen Wellenlängen. Dabei wurde der meist untersuchte Bereich von 490 bis $470\text{ m}\mu$ in etwa 20 min durchlaufen. Diese Zeit wurde so gewählt, daß sich zu jedem Zeitpunkt für die untersuchten Kristalle eine stationäre Photoleitung einstellen konnte.

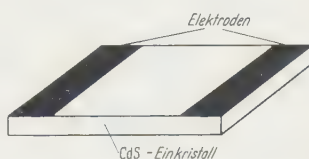


Fig. 1. Elektrodenanordnung auf dem CdS-Einkristall

3. Meßergebnisse

Es wurden Messungen der spektralen Verteilung der Photoleitung an einer großen Zahl reiner bzw. unterschiedlich dotierter Kristalle bei Zimmertemperatur und bei -180°C durchgeführt. Die Ergebnisse waren von Kristall zu Kristall verschieden und nicht eindeutig bestimmten Dotierungen zuzuordnen. Die Meßkurven der meisten untersuchten Kristalle waren nur relativ wenig strukturiert und entsprechen etwa den auch von anderen Autoren angegebenen Ergebnissen^{1-4, 8-11}.

Bei niedrigen Temperaturen wurden die Meßkurven im allgemeinen strukturierter. Besonders deutliche Maxima der Photoleitung erhält man nur bei Kristallen, die keine ausgeprägte Riefenstruktur zeigen.

An einem solchen Kristall, der bei der Betrachtung unter dem Mikroskop besonders homogen erschien, wurden die im folgenden beschriebenen Messungen ausgeführt. Der Kristall ist „rein“, d.h. nicht bewußt aktiviert worden. Die Elektroden waren so angeordnet, daß die Richtung des elektrischen Feldes mit der c -Richtung zusammenfiel. Die Richtung des einfallenden Lichtes lag senkrecht zur Ebene des Kristallplättchens.

a) Einfluß einer Röntgenbestrahlung

Fig. 2 zeigt die spektrale Verteilung der Photoleitung bei Zimmertemperatur. Kurve 1 wurde am nicht vorbehandelten Kristall aufgenommen. Sie zeigt ein deutliches Maximum bei $500\text{ m}\mu$ sowie die Andeutung zweier weiterer Maxima bei 515 und $495\text{ m}\mu$.

Zur Änderung der Realstruktur wurde der Kristall anschließend 30 min lang mit Röntgenstrahlen (180 kV, 20 mA, ungefilterte Strahlung

im Abstand von 20 cm) bei Zimmertemperatur bestrahlt. Fünf Minuten nach Beendigung der Röntgenbestrahlung wurde Kurve 2 der Fig. 2 aufgenommen. Es zeigt sich in Übereinstimmung mit früheren Messungen¹¹ eine deutliche Abnahme der Photoleitung in der Umgebung des Hauptmaximums. Dagegen wächst jetzt bei 515 m μ das vorher nur angedeutete Maximum deutlich heraus.

Meßkurven, die ohne weitere Vorbehandlung im Anschluß an Kurve 2 auf-

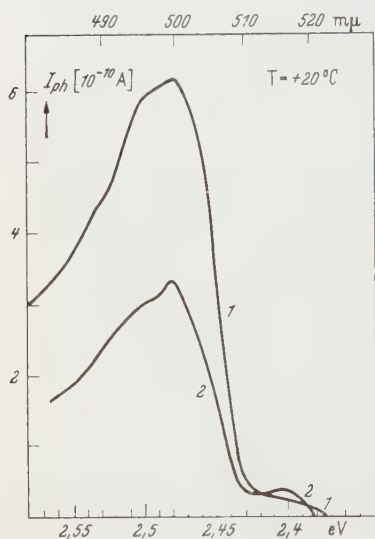


Fig. 2

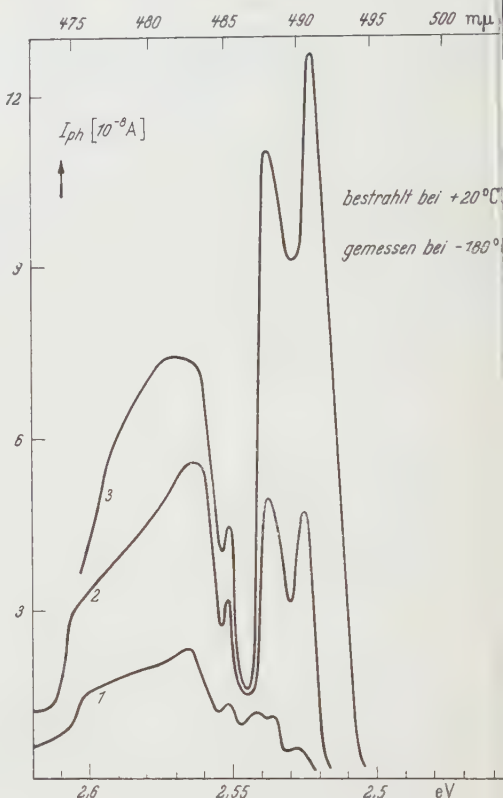


Fig. 3

Fig. 2. Spektrale Verteilung der Photoleitung eines CdS-Einkristalls bei Zimmertemperatur vor (Kurve 1) und nach (Kurve 2) Röntgenbestrahlung. $U = 120$ V, Elektrodenabstand 2,5 mm

Fig. 3. Spektrale Verteilung der Photoleitung eines CdS-Einkristalls bei -180°C . Kurve 1: ohne Vorbehandlung; Kurve 2: nach Röntgenbestrahlung; Kurve 3: 3 Std (während dieser Zeit befand sich der Kristall auf Zimmertemperatur) nach Kurve 2. $U = 120$ V, Elektrodenabstand 2,5 mm

genommen wurden, zeigen, daß mit wachsendem zeitlichen Abstand eine zunehmende Verschiebung in Richtung auf die Kurve 1 stattfindet. Nach etwa 48 Std wird Kurve 1 wieder reproduziert; die durch Röntgenstrahlen hervorgerufene Veränderung der Realstruktur ist in diesem Zeitraum offensichtlich bei Zimmertemperatur wieder ausgeheilt*.

* Diese Ausheilzeit unterscheidet sich von Kristall zu Kristall merklich.

Bei einer Temperatur von -180°C kann beim nicht vorbehandelten Kristall eine deutlich ausgeprägte Struktur der Photostromkurve festgestellt werden, die bei 490, 488,5, 487, 485,5 und 483 m μ Maxima erkennen läßt (vgl. Fig. 3, Kurve 1).

Zur Änderung der Realstruktur wurde der Kristall wieder wie oben 30 min lang mit Röntgenstrahlen bei Zimmertemperatur bestrahlt. Anschließend wurde der Kristall rasch auf -180°C abgekühlt und dann Kurve 3 der Fig. 3 aufgenommen. Die Photoleitung hat gegenüber der Kurve 1 im gesamten untersuchten Wellenlängenbereich zugenommen und zeigt jetzt eine gegenüber 1 veränderte Struktur. Es treten vier Maxima der Photoleitung bei 491, 488, 485,5 und 482,5 m μ auf. Bei tiefen Temperaturen ist diese Meßkurve gut reproduzierbar.

Der Kristall wurde dann für 3 Std auf Zimmertemperatur erwärmt und anschließend wieder auf -180°C abgekühlt. Die jetzt aufgenommene Meßkurve 2 zeigt eine Verringerung der Photoleitung unter Beibehaltung des qualitativen Verlaufs von Kurve 3, läßt also auf einen langsamen Abbau der durch Röntgenbestrahlung erzeugten Gitterstörungen bei Zimmertemperatur schließen.

Nach erneuter Erwärmung auf Zimmertemperatur für 48 Std und anschließender Abkühlung auf -180°C wurde Kurve 1 aus Fig. 3 wieder reproduziert.

Fig. 4 zeigt die spektrale Verteilung der Photoleitung im polarisierten Licht. Bei Kurve 1 lag die Polarisationsrichtung parallel zur c -Achse, bei Kurve 2 senkrecht zur c -Achse. Abgesehen von kleineren Unterschieden in Lage und Höhe der Photoleitungsmaxima zwischen 475 und 487,5 m μ zeigt Kurve 2 gegenüber Kurve 1 zwei ausgeprägte zusätzliche Maxima bei 488,5 und 490 m μ .

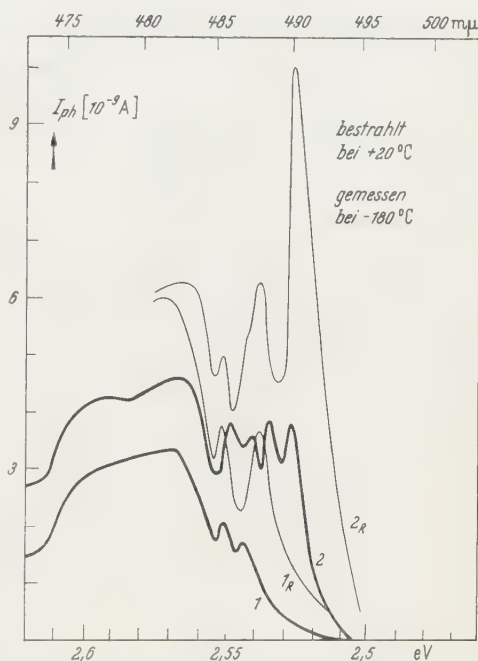


Fig. 4. Spektrale Verteilung der Photoleitung eines CdS-Einkristalls im polarisierten Licht bei -180°C vor (Kurven 1 und 2) und nach (Kurven 1 $_R$ und 2 $_R$) Röntgenbestrahlung. Kurven 1 und 1 $_R$ bei parallel zur c -Achse, Kurven 2 und 2 $_R$ bei senkrecht zur c -Achse polarisiertem Licht. $U = 200\text{ V}$, Elektrodenabstand 2,5 mm

Nach Röntgenbestrahlung von 20 min Dauer bei Zimmertemperatur (sonst wie oben angegeben) und rascher Abkühlung auf -180°C wurden die Kurven 1R und 2R mit polarisiertem Licht entsprechend den Kurven 1 und 2 aufgenommen. Es zeigt sich ein allgemeines Anwachsen der Photoleitung, wobei einzelne Maxima besonders deutlich hervortreten und eventuell benachbarte Maxima überdecken können.

b) Messungen an verschiedenen Teilstücken des Kristalls

Der Kristall wurde im Anschluß an die vorangegangenen Messungen in der aus Fig. 5 ersichtlichen Weise parallel zur c -Achse gebrochen (erster Bruch).

Die spektrale Verteilung der Photoleitung einer Hälfte dieses Kristalls ist in Fig. 6 wiedergegeben. Dabei zeigt Kurve 1 die Photoleitung bei Belichtung mit polarisiertem Licht der Polarisationsrichtung parallel zur c -Achse und Kurve 2 senkrecht zur c -Achse.

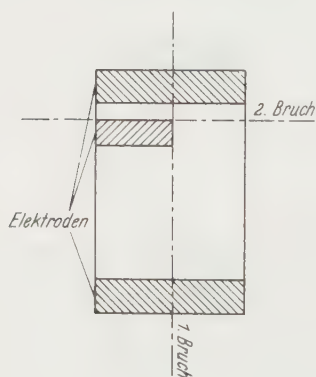


Fig. 5

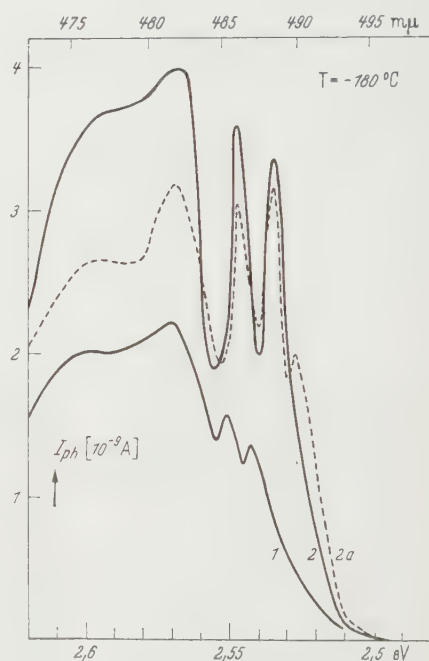


Fig. 6

Fig. 5. Bruchrichtungen am CdS-Einkristall

Fig. 6. Spektrale Verteilung der Photoleitung des ersten Teilstücks des gebrochenen CdS-Einkristalls bei -180°C . Kurve 1: bei parallel zur c -Achse polarisiertem Licht; Kurve 2: bei senkrecht zur c -Achse polarisiertem Licht; Kurve 2a: bei senkrecht zur c -Achse polarisiertem Licht nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $465\text{ m}\mu$. $U = 200\text{ V}$, Elektrodenabstand $2,5\text{ mm}$

Kurve 1 stimmt in ihrem Verlauf mit den Meßkurven am ungebrochenen Kristall gut überein. Dagegen zeigt Kurve 2 deutliche Abweichungen. Die am ungebrochenen Kristall gefundenen Maxima bei $487,5$ und $490\text{ m}\mu$ sind zunächst nicht zu erkennen. Die übrigen Maxima sind deutlicher ausgeprägt.

Das Maximum bei 490 m μ konnte wieder erhalten werden, nachdem der Kristall für einige Minuten mit Licht einer Wellenlänge von etwa 465 m μ bestrahlt wurde (vgl. Kurve 2a in Fig. 6).

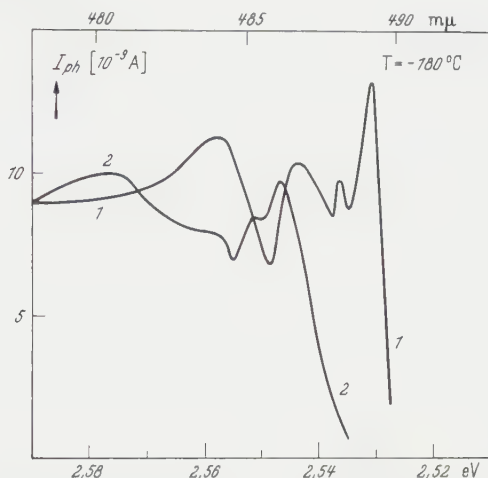


Fig. 7. Spektrale Verteilung der Photoleitung des zweiten Teilstückes des gebrochenen CdS-Einkristalls bei -180°C . Kurve 2: bei parallel zur c -Achse polarisiertem Licht; Kurve 1: bei senkrecht zur c -Achse polarisiertem Licht; $U = 120\text{ V}$, Elektrodenabstand 1,5 mm

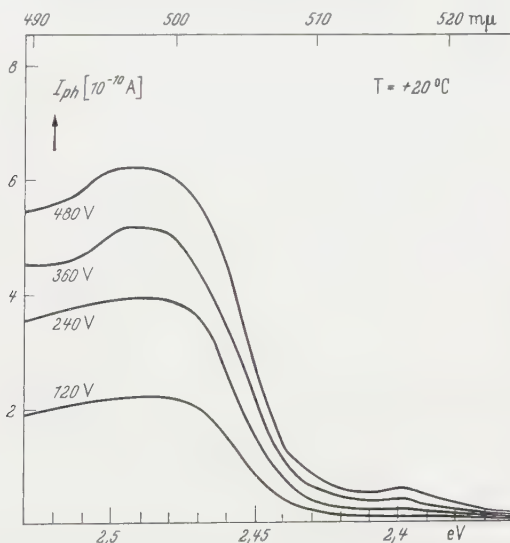


Fig. 8. Spektrale Verteilung der Photoleitung eines CdS-Einkristalls bei Zimmertemperatur und senkrecht zur c -Achse polarisiertem Licht. Scharparameter ist die angelegte Spannung. Elektrodenabstand 1,5 mm

Der Kristall wurde dann noch einmal in der ebenfalls aus Fig. 5 ersichtlichen Weise gebrochen und mit einer neuen aufgedampften Indiumelektrode versehen (zweiter Bruch).

Die spektrale Verteilung der Photoleitung gibt Fig. 7 wieder. Kurve 2 zeigt wieder die Photoleitung bei parallel, Kurve 1 bei senkrecht zur c -Achse polarisiertem Licht. Beide Kurven zeigen gegenüber den in Fig. 4 und 6 angegebenen Meßkurven deutliche Abweichungen.

c) Einfluß des elektrischen Feldes

An dem zuletzt beschriebenen Teil des Kristalls wurden die folgenden Messungen ausgeführt.

Fig. 8 zeigt die Abhängigkeit der spektralen Verteilung der Photoleitung in polarisiertem Licht (Polarisationsrichtung senkrecht zur

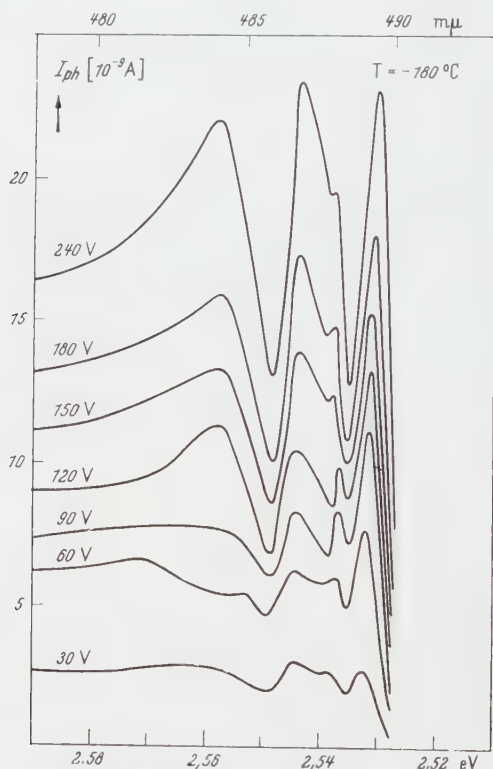


Fig. 9. Spektrale Verteilung der Photoleitung eines CdS-Einkristalls bei -180°C und senkrecht zur c -Achse polarisiertem Licht. Scharparameter ist die angelegte Spannung. Elektrodenabstand 1,5 mm

c -Achse) von der angelegten Spannung bei Zimmertemperatur. Es ist ersichtlich, daß sich für verschiedene Wellenlängen eine unterschiedliche Strom-Spannungscharakteristik ergibt. Bei höheren Spannungen tritt ein zweites deutliches Maximum bei $516\text{ m}\mu$ in Erscheinung, das bei geringeren Spannungen nicht zu erkennen ist.

Bei der Temperatur von -180°C wurden analoge Untersuchungen ausgeführt. Fig. 9 zeigt eine solche Kurvenschar für die Polarisationsrichtung senkrecht zur c -Achse, Fig. 10 für die Polarisationsrichtung parallel zur c -Achse. Scharparameter ist die angelegte Spannung.

Es macht sich eine deutliche Abhängigkeit der Struktur der Kurven von der angelegten Spannung bemerkbar. Bei geringen Spannungen sind die Kurven nur wenig strukturiert. Mit zunehmender Spannung treten

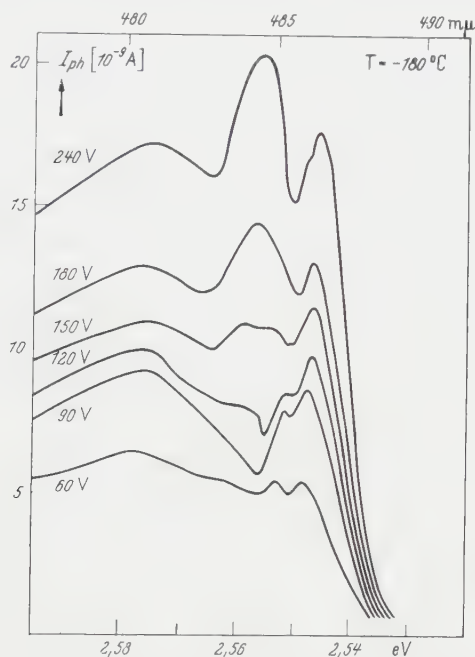


Fig. 10. Spektrale Verteilung der Photoleitung eines CdS-Einkristalls bei -180°C und parallel zur c -Achse polarisiertem Licht. Scharparameter ist die angelegte Spannung. Elektrodenabstand 1,5 mm

neue Maxima in Erscheinung. Das Anwachsen verschiedener Maxima erfolgt mit zunehmender Spannung unterschiedlich, wodurch schließlich einzelne Maxima wieder überdeckt werden können. Es können auch (im allgemeinen geringfügige) Verschiebungen der Maxima auftreten.

4. Diskussion

Es soll im Rahmen dieser Arbeit nicht auf den noch weitgehend ungeklärten strukturierten Verlauf der Photoleitung näher eingegangen werden. Wir wollen hier lediglich darauf hinweisen, daß eine solche Strukturierung von der Realstruktur der Kristalle und der angelegten Spannung in starkem Maße beeinflußt werden kann. Dabei erscheinen die

Änderungen des spektralen Verlaufs der Photoleitung bei Veränderung der Realstruktur durch Röntgenbestrahlung bzw. durch Veränderung infolge eines mechanischen Bruches qualitativ ähnlich jenen Änderungen, die durch Variierung der angelegten Spannung zustande kommen.

Die Änderung des Verlaufs der Photoleitung mit der angelegten Spannung weist darauf hin, daß eine sich mit der Wellenlänge des anregenden Lichtes und der angelegten Spannung ändernde inhomogene Feldverteilung vorliegen muß. Ein dominierender Einfluß durch Randschichten an den Kontakten kann durch Verwendung sorgfältig aufgedampfter Indiumelektroden wohl ausgeschlossen werden. Die aus der angelegten Spannung und dem Abstand der Elektroden errechenbare Feldstärke ist sehr klein gegen die Durchschlagsfeldstärke, so daß auch homogene Feldanregungseffekte auszuschließen sind.

STÖCKMANN¹⁹ hat vorgeschlagen, die Konzentrationsverschiebung von Stromträgern durch Wirkung des elektrischen Feldes für die Abhängigkeit der spektralen Verteilung des Photostromes von der angelegten Spannung verantwortlich zu machen. Er hat damit am Beispiel der von GUDDEN und POHL² gemessenen Photoleitung des CdS (Greenockit) eine Erklärungsmöglichkeit aufgezeigt. Bei den von uns angegebenen Meßresultaten liegen die Verhältnisse durch das Auftreten mehrerer Photoleitungsmaxima komplizierter. Es ist im Augenblick nicht zu entscheiden, inwieweit der von STÖCKMANN diskutierte Mechanismus zur Erklärung der in Abschnitt c angegebenen Ergebnisse benutzt werden kann, und ob noch andere Effekte für die gefundene Spannungsabhängigkeit verantwortlich gemacht werden müssen.

Die in Abschnitt b angegebenen Meßkurven zeigen, daß sich verschiedene Kristallbereiche ein und desselben Kristalls offensichtlich unterschiedlich hinsichtlich der spektralen Verteilung der Photoleitung verhalten.

Damit haben wir für die Photoleitung ganz ähnliche Ergebnisse erhalten, wie sie auch GROSS u. Mitarb.¹⁷ für die optische Absorption von CdS-Einkristallen gefunden haben. Obwohl den Kristallen bei einer Betrachtung unter dem Mikroskop keine Bereichsstruktur anzu sehen ist, sie also räumlich völlig homogen erscheinen, besitzen sie offensichtlich Bereiche, die sich sowohl optisch (durch Absorption in Kantennähe bei tiefen Temperaturen) als auch elektrisch (durch die spektrale Verteilung der Photoleitung bei tiefen Temperaturen) voneinander deutlich unterscheiden. Es kann im Augenblick noch nicht entschieden werden, ob diese Inhomogenitäten in direktem Zusammenhang mit den von uns a. a. O.^{20,21} mitgeteilten durch Untersuchungen

¹⁹ STÖCKMANN, F.: Z. Physik **147**, 544 (1957).

²⁰ BÖER, K. W., u. U. KÜMMEL: Ann. Phys. **20**, 303 (1957).

²¹ BÖER, K. W., u. U. KÜMMEL: Ann. Phys. (im Druck).

der dielektrischen Nachwirkungen sowie elektrostatischen Aufladungen auch festgestellten Inhomogenitäten der Leitfähigkeit von CdS-Einkristallen stehen.

Treten Bereiche unterschiedlicher optischer und elektrischer Eigenschaften in CdS-Einkristallen auf, so müssen diese auch für eine Diskussion der Spannungsabhängigkeit der spektralen Verteilung des Photostromes berücksichtigt werden.

Nach Kenntnis dieser Zusammenhänge scheint es angezeigt, die Abhängigkeit der Verteilung des Photostromes von einer vorangegangenen Röntgenbestrahlung bewußt vorsichtig zu diskutieren.

Im allgemeinen wird angenommen, daß durch Röntgenbestrahlung neben einer Elektronenanregung eine Zunahme der Fehlordnung bewirkt wird. Dadurch sollten die gefundenen Änderungen des Photostromverlaufes, also bei Zimmertemperatur im allgemeinen* eine Abnahme der Photoleitung und bei -180°C eine Zunahme der Photoleitung bei Änderung des spektralen Verlaufes des Photostromes erklärt werden können.

Dabei kann die neu gebildete Fehlordnung 1. über die Streuung von Leitungselektronen die Beweglichkeit sowie 2. über die Anregungs- und Rekombinationsrate die Leitungselektronenkonzentration beeinflussen.

Der oben beschriebene Einfluß der Kristallinhomogenität zeigt jedoch, daß auch eventuelle Änderungen dieser Inhomogenitäten durch die Röntgenbestrahlung zu berücksichtigen sind. Die zur Zeit nur in geringem Umfange vorliegenden Messungen gestatten noch keine näheren Aussagen.

* Gelegentlich zeigte sich jedoch bei anderen Kristallen auch bei Zimmertemperatur eine Zunahme der Photoleitung nach einer Röntgenbestrahlung.

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Marburg

Ein Schattenschlierenverfahren mit Minimumstrahlkennzeichnung für hohe Meßgenauigkeit*

Von

LISELOTTE KRAUSBAUER

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. April 1958)

Die Minimumstrahlkennzeichnung wird auf das Wienersche Schattenschlierenverfahren angewandt. Für quantitative Untersuchungen mit diesem abgewandelten Schlierenverfahren dienen als Objekte ein Biprisma und eine geschichtete Zuckertlösung. Im Anschluß an die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird die Meßgenauigkeit des abgewandelten Wienerschen Verfahrens mit der beim Schlierenverfahren von PHILPOT-SVENSSON und beim ursprünglichen Wienerschen Verfahren erreichbaren Meßgenauigkeit verglichen.

Einleitung

Die unmittelbare Aufgabe aller Schlierenverfahren ist es, die Winkel, um die das Objekt das Licht aus seiner ursprünglichen Richtung ablenkt, als Funktion des Ortes (x, y) der Objektebene zu bestimmen. Da bei den üblichen Schlierenverfahren die Kennzeichnung der Orte und Richtungen im Raum durch Lichtstrahlen, also durch Photonenansammlungen geschieht, gilt bei diesen Verfahren für die Meßfehler der Orte und Richtungen, Δx und $\Delta \alpha_x$ bzw. Δy und $\Delta \alpha_y$, bekanntlich die Unschärferelation

$$\Delta x \cdot \Delta \alpha_x \geq \lambda \quad \text{bzw.} \quad \Delta y \cdot \Delta \alpha_y \geq \lambda.$$

Bei Kennzeichnung der Orte und Richtungen durch Ebenen verschwindender Lichtintensität, d.h. durch „Minimumstrahlen“, gilt die analoge Gleichung $\Delta x \cdot \Delta \alpha_x \geq \frac{\lambda}{g}$ bzw. $\Delta y \cdot \Delta \alpha_y \geq \frac{\lambda}{g}$, wobei g als Gewinnfaktor des Verfahrens definiert und ≥ 1 ist [1]. Bei Anwendung der „Minimumstrahlkennzeichnung“ kann man daher eine höhere Meßgenauigkeit erreichen als bei entsprechenden Verfahren, die mit „Maximumstrahlen“ arbeiten.

In der vorliegenden Arbeit wird die von WOLTER vorgeschlagene Anwendung der „Minimumstrahlkennzeichnung“ auf das Schattenschlierenverfahren [2] durchgeführt und die Meßgenauigkeit dieses abgewandelten Schlierenverfahrens mit der bei den Verfahren von PHILPOT-SVENSSON und WIENER erreichbaren verglichen.

* Auszug aus der Diplomarbeit gleichen Titels vom 19. 12. 1957

Die Anwendung der Minimumstrahlkennzeichnung auf das Schattenschlierenverfahren

Beim üblichen Schattenschlierenverfahren wird bekanntlich das Schlierenobjekt von einer nahezu punktförmigen Lichtquelle im Schattenwurf auf einen Schirm projiziert. Um trotz Ablenkung der Lichtstrahlen durch das Objekt ihren Herkunftsort bestimmen zu können, müssen die interessierenden Objektpunkte irgendwie gekennzeichnet, z.B. angefärbt werden. Eine eindeutige Zuordnung zwischen Objekt- und Bildpunkt ist aber nur bei schwachen Objekten möglich oder bei Beschränkung auf eindimensionale Objekte*.

Für derartige Objekte hat schon WIENER das Schattenschlierenverfahren dahingehend abgewandelt, daß er vor das Objekt einen unter 45° zur Horizontalen geneigten Draht in den Strahlengang einführte. Nach Durchgang des Lichtes durch das Objekt erscheint dieser Draht im Schattenwurf auf dem Schirm nicht mehr als Gerade, sondern als gekrümmte Kurve. Zur Orientierung wird im Raum ein rechtwinkliges Koordinatensystem so eingeführt, daß die Vertikale mit der x -Achse, die optische Achse des Systems mit der z -Achse zusammenfällt. Aus der Größe der Abweichung eines Kurvenpunktes von der ursprünglichen Geraden und den Abständen Objekt—Schirm und Lichtquelle—Schirm ergibt sich der Winkel α_x , um den der entsprechende Objektpunkt das Licht abgelenkt hat. Dieses Verfahren soll nun durch Anwendung der Minimumstrahlkennzeichnung verbessert werden.

Die zur Kennzeichnung von Objektort und Ablenkrichtung dienenden Minimumflächen werden durch ein Biprisma erzeugt. Im Anhang 1 wird gezeigt, daß die im Überlappingsgebiet der beiden Lichtbündel auftretenden Interferenzminima lineare Minima sind und daher bei monochromatischer Lichtquelle als Minimumflächen dienen können. Ihren Weg durch Medien mit verschiedenen Brechungsindizes kann man in erster Näherung, d.h. bei Beschränkung auf kleine Einfallswinkel, mit Hilfe des Strahlbegriffes beschreiben (s. Anhang 1 b), so daß man also von Minimumstrahlen sprechen darf.

Zur Auswertung der Messungen ist es günstiger, das Objekt nicht wie bei WIENER mit divergentem, sondern mit parallelem Licht zu durchstrahlen. So ergab sich eine Versuchsanordnung wie sie Fig. 1 zeigt.

Als Lichtquelle diente eine Hg-Höchstdrucklampe (Osram HBO 200), als Farbfilter F ein Interferenzlinienfilter von Schott u. Gen., dessen Maximum bei $546\text{ m}\mu$ lag. Um eine möglichst große Intensität zu erhalten, wurde als Lichtquellenblende nicht eine Lochblende, sondern ein schmaler Rasierklingspalt (Abmessungen $30\text{ }\mu \cdot 3\text{ mm}$) verwandt.

* Das sind bekanntlich Objekte, die eine Brechungsindexänderung nur in einer bestimmten Richtung besitzen.

Entsprechend dem Wienerschen Verfahren wurde dieser Spalt unter 45° zur Horizontalen angebracht, L_1 diente als Kondensor.

In Brennweitenabstand vom Spalt befand sich der Kollimator L_2 ($f = 40$ cm, Öffnungsverhältnis 1:4) und zwischen Spalt und Kollimator das Biprisma, dessen Kante genau parallel zum Spalt stand. Der Abstand des Objekts O vom Kollimator war beliebig, der Abstand des Schirms S wurde je nach den Objekteigenschaften eingestellt. Für die photographischen Aufnahmen wurde an die Stelle des Schirms eine Photoplatte gestellt und zwischen Spalt und Biprisma der Verschuß einer Kamera eingebaut.

Durch Verschieben des Biprismas zwischen Spalt und Kollimator konnte der Abstand der beiden virtuellen Lichtquellen und damit der

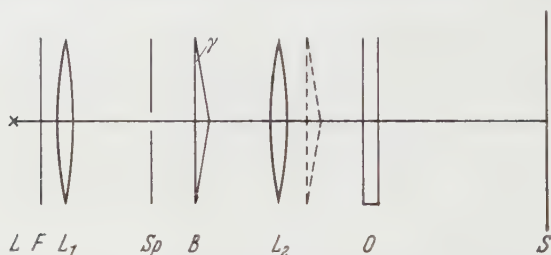


Fig. 1. Versuchsanordnung des Wienerschen Schattenschlierenverfahrens mit Minimumstrahlkennzeichnung. L Lichtquelle, F Farbfilter, L_1 Kondensor, Sp Spalt, B Biprisma, L_2 Kollimator, O Objekt, S Bildschirm bzw. Photoplatte

Abstand der Interferenzstreifen, sowie ihre Anzahl auf dem Schirm variiert werden. Das Biprisma kann aber auch zwischen Kollimator und Objekt gestellt werden, dann ist der Streifenabstand wesentlich kleiner als bei der ersten Anordnung und nur durch den Winkel γ des Biprismas bestimmt.

Die Größe des Interferenzfeldes, d.h. die Fläche des Schirms, die von Interferenzstreifen bedeckt ist, und damit die Objektfläche, die von Interferenzstreifen durchstrahlt wird, ist bei der zuletzt beschriebenen Anordnung durch die Dimensionen des Biprismas selbst begrenzt.

Steht das Biprisma zwischen Spalt und Kollimator, so begrenzt der Kollimator das Interferenzfeld, solange nicht der Öffnungswinkel des Bündels, das den Spalt verläßt, so groß ist, daß die Randstrahlen schon nicht mehr durch das Biprisma hindurchgehen. Im allgemeinen ist es aber nicht nötig, das Prisma so dicht vor den Kollimator zu stellen, daß dieser Fall eintritt. Bei dieser Anordnung kann man also noch Objekte erfassen, deren Höhe in die Größenordnung des Kollimatordurchmessers fallen. Bei dem benutzten Objektiv betrug dieser etwa 10 cm.

Stellt man das Biprisma jedoch zwischen Kollimator und Objekt, so kann man bei dem Prisma, das für die Versuche zur Verfügung stand,

nur ein Objekt mit höchstens $2,5 \cdot \sin 45^\circ = 1,7$ cm erfassen, Höhe und Breite des benutzten Biprismas betrugen 2,5 und 4 cm. Hinzu kommt noch, daß bei dieser Anordnung der Abstand der Interferenzstreifen so klein wird (ungefähr $\frac{1}{10}$ mm), daß man sie mit einem Okular beobachten muß. Damit kommen neue Linsen in den Strahlengang. Es wurde aber Wert darauf gelegt, mit so wenig Linsen wie möglich zu arbeiten, da für dieses Verfahren möglichst gute, völlig schlierenfreie Optiken benötigt werden. Sonst erhält man wegen der großen Empfindlichkeit des Verfahrens auch ohne Objekt im Strahlengang gekrümmte Interferenzkurven, da dann die Linsen schon selbst als Schlierenobjekte wirken.

Anwendungsmöglichkeiten für dieses verbesserte Wienersche Schattenschlierenverfahren ergeben sich überall dort, wo z.B. das Verfahren von PHILPOT-SVENSSON angewandt wird; denn auch dieses Verfahren ist auf eindimensionale Objekte beschränkt. Vorgänge bei Diffusion, Elektrophorese, bei der Ultrazentrifuge usw. lassen sich mit diesen Methoden besonders gut erfassen.

So dienten bei den durchgeführten Versuchen als Objekte größtenteils Küvetten mit Zuckerlösungen mit einem veränderlichen Konzentrationsgradienten in der Vertikalen.

Auswertung der Experimente und Vergleich der erzielten Meßgenauigkeit mit der anderer Verfahren

Fig. 2 (photographisches Positiv) zeigt als erstes eine Aufnahme, bei der als Objekt ein Biprisma in den Strahlengang gebracht wurde. In der Mitte der Aufnahme wurden die Interferenzminima vom Biprisma abgelenkt, von der einen Prismenhälfte nach oben, von der anderen nach unten. Links oben und rechts unten auf der Aufnahme, wo kein Objekt vorhanden war, sind die Minima unabgelenkt.

Die genaue Ausmessung der Ablenkung der Interferenzstreifen wurde mit einem Abbé-Komparator von Zeiss durchgeführt. Auf dem Schlitten des Geräts wurde zu diesem Zweck auf der Seite des Meßmikroskops ein zweiter Schlitten angebracht. Diesen konnte man mit einer Spindel senkrecht zu der Bewegungsrichtung des eigentlichen Komparator-schlittens verschieben. So stand zur Ausmessung der Photoplatten praktisch ein Komparator mit Kreutztisch zur Verfügung.

Auf dem zweiten Schlitten wurde die Photoplatte so festgeklemt, daß sie mit diesem in Richtung der unabgelenkten Streifen bewegt werden konnte, mit dem eigentlichen Schlitten des Komparators senkrecht dazu. Es wurden also die Ablenkungen senkrecht zur ursprünglichen Richtung der Minima gemessen und aus ihnen die Ablenkungen in x -Richtung, der Vertikalen, berechnet. Eine Drehführung auf dem zweiten Schlitten ermöglichte eine genaue Justierung der unabgelenkten Streifen zur Bewegungsrichtung des Komparator-schlittens. Auf jeder

Aufnahme ist oben und unten ein Stück der unabgelenkten Interferenzstreifen vorhanden, so daß für jede Photoplatte diese Justierung neu durchgeführt werden konnte.

Die Ablenkung ξ der Streifen in x -Richtung ergibt sich aus der gemessenen Ablenkung ξ' zu $\xi = \frac{\xi'}{\cos \delta}$, $\delta = 45^\circ$ (s. Fig. 4). Bei Objekten,

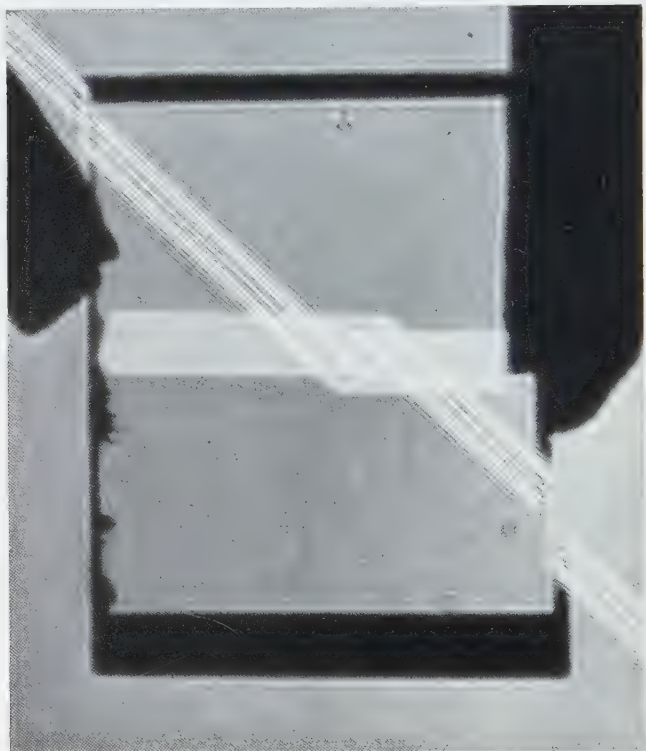


Fig. 2. Aufnahme eines Biprismas mit dem „Minimumschattenschlierenverfahren“

bei denen die Ablenkung eine Funktion des Ortes x ist, muß von der abgelesenen Spindelstellung auf den Objektort umgerechnet werden, von dem die Ablenkung hervorgerufen wird. Da man bei einem Prisma eine vom Objektort unabhängige konstante Ablenkung erhält, war bei dieser Aufnahme eine genaue Kenntnis des Objektortes nicht nötig.

Die Größe des Ablenkswinkels α_x ergibt sich aus der Größe der Ablenkung ξ und dem Abstand d des Prismas von der Schirmebene, in die, ohne eine abbildende Optik zwischenschalten, die Photoplatte gestellt wurde, zu $\alpha_x = \xi/d$.

Um auf der Photoplatte die Ausmessung der Interferenzstreifen durch Kornschwankungen nicht zu verfälschen, wurde für alle Aufnahmen

höchstorthochromatische Silbereosin-Platten von Perutz mit einer Empfindlichkeit von $12 \cdot 10^{-10}$ DIN benutzt. Die Belichtungszeit betrug bei der Aufnahme der Fig. 2 20 sec, als Entwickler wurde Metholhydrochinon verwandt. Feinkornentwickler Neofin ergab keine günstigeren Verhältnisse.

Bei allen Aufnahmen wurden die Ablenkungen $\xi(x)$ von wenigstens zwei verschiedenen Interferenzminima ausgemessen. Die Abstände der einzelnen unabgelenkten Minima schwankten bis zu 10%, waren in Richtung der Spindelverschiebung aber konstant. Der ungleiche Abstand rührt von einer verschiedenen Flankensteilheit der Minima her, da sich den Interferenzstreifen noch eine zum Mittelmaximum symmetrische Intensitätsverteilung überlagert. Diese wird durch zusätzliche Fresnelsche Beugung an der Mittelkante des Biprismas hervorgerufen.

Um die Ablenkung ξ zu bestimmen, genügt es prinzipiell, wenn ein einziges Minimum vermessen wird. Haben aber die Optiken oder die benutzten Küvetten Fehler, so wirken diese selbst als Schlierenobjekte, und die durch das eigentliche Objekt hervorgerufenen Ablenkungen werden dadurch verfälscht. Bei kleinräumigen Fehlern wird das eine Minimum beeinflusst, ein anderes jedoch schon nicht mehr. Dann läßt sich bei Auswertung mehrerer Minima der Fehler herausmitteln.

Die mit der beschriebenen Anordnung des Komparators ausgemessenen Ablenkungen des Objektbiprismas betragen $\xi_1 = 3,201$ mm, bzw. $\xi_2 = 1,436$ mm für die zweite Prismenhälfte. Bei einem Abstand von $d = 79,1$ cm ergibt sich daraus ein Ablenkwinkel von $\alpha_1 = 4,046 \cdot 10^{-3}$ bzw. $\alpha_2 = 1,815 \cdot 10^{-3}$.

Mit einem Autokollimationsverfahren wurden die Prismenwinkel χ_1 und χ_2 direkt zu $\chi_1 = 26'39''$ und $\chi_2 = 11'48''$ gemessen. Brechender Winkel χ eines Prismas und Ablenkwinkel α des Lichts stehen bekanntlich in der Beziehung $\alpha = \sqrt{\alpha_x^2 + \alpha_y^2} = (n-1) \chi$. Da in unserem Falle $\alpha_y = 0$ ist, gilt $\alpha_x = (n-1) \chi$. Diese für „Maximumstrahlen“ gültige Beziehung behält bei kleinen Einfallswinkeln auch für „Minimumstrahlen“ ihre Gültigkeit (s. Anhang 1 b). Um die Ergebnisse des Schlierenverfahrens mit den Autokollimationsmessungen vergleichen zu können, mußte also noch der Brechungsindex n des Biprismas bestimmt werden. Dazu wurde ein Abbé-Refraktometer von Zeiss benutzt. Für eine Wellenlänge von $546 \text{ m}\mu$ ergab sich n zu $1,5246 \pm 2 \cdot 10^{-4}$. Daraus folgt für die Prismenwinkel $\chi_1 = 26'30''$ und $\chi_2 = 11'54''$. Beim Vergleich beider Verfahren erhält man also eine Übereinstimmung der Ergebnisse bis auf 0,6% bzw. 0,8%.

In Fig. 3 wird eine Aufnahme reproduziert, bei der eine Küvette mit einer Zuckerlösung als Objekt diente, zum Vergleich dazu rechts oben eine Aufnahme mit dem Wienerschen Verfahren und links unten eine Aufnahme mit dem Schlierenverfahren von PHILPOT-SVENSSON.

Für die Aufnahme mit dem „Minimumschlierenverfahren“ wurde auf ungefähr 33%ige Zuckerlösung sorgfältig Wasser geschichtet, so daß an der Grenze von Zuckerlösung und Wasser ein starker Brechungs-



Fig. 3. Aufnahme einer Zuckerlösung mit dem „Minimumschattenschlierenverfahren“ (Belichtungszeit = 20 sec). Zum Vergleich ist oben rechts eine Aufnahme der Bildebene beim Wienerschen Schattenschlierenverfahren, unten links eine Aufnahme der Bildebene beim Schlierenverfahren von PHILPOT-SVENSSON hinzugefügt. Auch bei diesen Vergleichsaufnahmen dienten als Schlierenobjekte Zuckerlösungen mit vertikalem Konzentrationsgefälle. Der hohe Gewinnfaktor von $g = 300$ erscheint aus der Reproduktion nicht ganz verständlich, er ist nur bei Auswertung der Originalplatte zu erzielen. Alle 3 Aufnahmen sind im gleichen Maßstab vergrößert

indexgradient vorhanden war. Diese Lösung wurde etwa zwei Tage stehengelassen, bis der Gradient des Brechungsindex so klein geworden war, daß die Tangente an die Minimumkurven nur noch negative Werte annahm bzw. horizontal verlief.

Hat man ein Objekt vorliegen, bei dem sich der Brechungsindexgradient bei verhältnismäßig kleinen Ortsdifferenzen so stark ändert, daß die Minimumkurven ein ausgeprägtes Extremum besitzen, so muß man Lichtquellenspalt und Biprisma steiler stellen. Dadurch erreicht man, daß bei gleichem Ablenkbetrag wie bei einer 45° -Stellung von Biprisma und Spalt die Minimumkurven kein Extremum mehr aufweisen. Führt man diese Korrektur der Stellung des Spaltes und des Biprismas nicht durch, so überschneiden sich die Minimumkurven, werden in diesen Überschneidungsgebieten unscharf, weil sich Maxima und Minima überlagern, und lassen sich aus diesem Grunde nicht exakt vermessen. Aber auch bei einer bestimmten Stellung des Biprismas lassen sich mehrere Objekte erfassen, wenn nur ihre Eigenschaften nicht allzu stark variieren; denn durch die Wahl des Abstandes d der Beobachtungsebene vom Objekt wird die Stärke der Ablenkung der Minimumkurven noch entscheidend beeinflußt. Bei kleinem Abstand d erhält man auch bei verhältnismäßig starken Änderungen des Brechungsindex Minimumkurven ohne Extremum. Die genaue Festlegung des Abstandes d liefert eine Theorie von WOLTER [3], auf die wir etwas später noch zurückkommen.

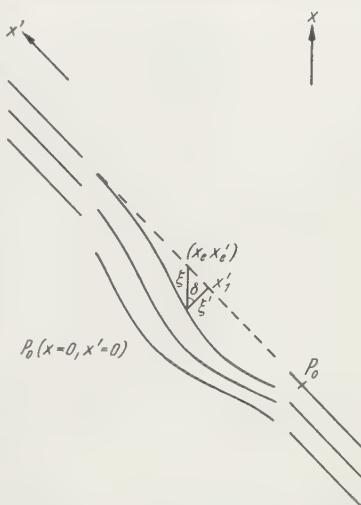


Fig. 4. Schematische Darstellung einer photographischen Aufnahme, bei der ein eindimensionales Objekt die Minima in x -Richtung abgelenkt hat

Bei der Aufnahme 3 ist die Ablenkung ξ eine Funktion des Ortes x . Es war also eine Umrechnung nötig von der eingestellten Spindelstellung des zweiten Schlittens des Komparators auf den Objekttort, von dem die Ablenkung hervorgerufen wurde.

Fig. 4 ist eine schematische Darstellung einer photographischen Aufnahme, bei der ein eindimensionales Objekt die Minimumkurven nur in x -Richtung abgelenkt hat. Da bei dem benutzten Verfahren paralleler Strahlengang vorliegt, sind Ortskoordinate in Bild- und Objektebene identisch. Ein Vergleich der wahren Abmessungen z.B. einer Küvette mit denen ihres „Bildes“ auf der Photoplatte bestätigen dieses.

Die x' -Achse liege in Richtung der unabgelenkten Minimumstreifen. Ein Objektpunkt mit den Koordinaten x_e bzw. x'_e hat das betrachtete Minimum um den Betrag ξ abgelenkt. Gemessen wurde die Größe $\xi' = \cos \delta \cdot \xi$ bei einem Wert x'_1 . Der wahre zu ξ gehörende Wert x'_e

ergibt sich aus

$$x'_e = x'_1 + \xi \sin \delta.$$

Damit wird

$$\begin{aligned} x_e &= x'_e \cdot \sin \delta = (x'_1 + \xi \cdot \sin \delta) \sin \delta \\ &= (x'_1 + \xi' \cdot \tan \delta) \sin \delta. \end{aligned}$$

Die Photoplatte der Aufnahme 3 wurde in Abständen $x' = 3$ mm vermessen. Durch Umrechnung der Ablenkungen ξ auf die Ablenkwinkel α_x erhält man für diese Aufnahme die in Fig. 5 dargestellte Funktion

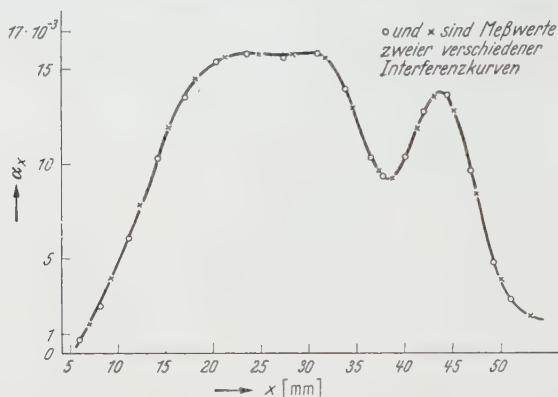


Fig. 5. Graphische Darstellung der Funktion $\alpha_x(x)$ für das mit dem „Minimumschlierenverfahren“ aufgenommene Objekt der Fig. 3

$\alpha_x(x)$. d betrug bei dieser Aufnahme 461 mm. Diese Größe ist gerechnet von der Mitte der Küvette bis zur Plattenebene.

Nach Integration über die gemessene Kurve $\alpha_x(x)$ von einem Vergleichspunkt x_0 , in dem der Brechungsindex durch irgendeine andere Messung bekannt ist, bis zu einem Punkt x_e erhält man das Produkt $n(x_e) \cdot D$ (D — Dicke der Küvette) nach der Gleichung $n(x_e) - n(x_0) =$

$$\frac{1}{D} \int_{x_0}^{x_e} \alpha_x dx [4]. \quad n(x_0) \text{ wurde durch Probeentnahme und direkte Messung}$$

mit dem Abbé-Refraktometer bestimmt. Zu diesem Zweck wurde vor der Belichtung der Photoplatte eine sehr feine Pipette (Innendurchmesser etwa 125μ) am Orte x_0 in die Lösung eingeführt. Sie wurde mit einem Gummischlauch verlängert und dieser durch einen Quetschhahn verschlossen. Durch einen zusätzlichen Quetschhahn wurde verhindert, daß vor dem Augenblick der Probeentnahme durch Kapillarkräfte Lösung in die Pipette stieg. Nach der Belichtung wurde ein Tropfen Lösung entnommen und der Brechungsindex für $\lambda = 546 m\mu$ zu $n_0 = 1,3687$ bestimmt. Fig. 6 stellt die Funktion $n(x_e) = n(x_0) +$

$$\frac{1}{D} \int_{x_0}^{x_e} \alpha_x dx \text{ dar mit } x_0 = 5,7 \text{ mm.}$$

Um ein Maß für die Genauigkeit der durch das Schlierenverfahren bestimmten Größen des Brechungsindex n_e zu bekommen, wurde an der Stelle $x_1 = 51,94$ mm auf die gleiche Art wie oben beschrieben ein Tropfen Lösung entnommen und der Brechungsindex mit dem Refraktometer bestimmt. Er betrug für $\lambda = 546$ m μ $n_1 = 1,3352$. Nun kommen beide Tropfen nicht genau aus der Schicht der Lösung, in der die Pipettenspitzen enden, sondern aus einer Schicht, die jeweils ungefähr

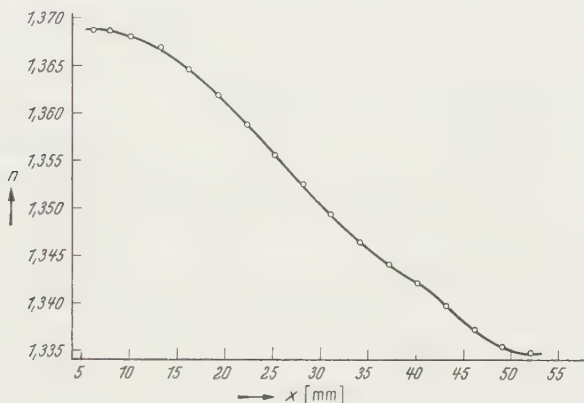


Fig. 6. Graphische Darstellung von $n_e = n_0 - \frac{1}{D} \int_{x_0}^{x_e} \alpha_x dx$ für das mit dem „Minimumschlierenverfahren“ aufgenommene Objekt der Fig. 3

1 mm tiefer liegt. Führt man noch diese Korrektur durch, so erhält man mittels des Schlierenverfahrens für $x_1 = 50,94$ mm einen Brechungsindex $n_1 = 1,3348$. (Der Wert $x_0 = 5,7$ mm ist der schon korrigierte Wert.)

Es sei noch erwähnt, daß manchmal nicht der Brechungsindex selbst, sondern z. B. bei der als Objekt dienenden Zuckerlösung der Prozentgehalt an Zucker in der Lösung als Funktion des Ortes interessiert. Die Umrechnung von den ermittelten Brechungsindizes auf die Konzentration geschieht mit Hilfe der für viele Gase und Flüssigkeiten sowie Gas- und Flüssigkeitgemische gültigen Dispersionformel [5].

Ein Vergleich der direkt mit dem Refraktometer gemessenen Brechungsindizes mit den über das Schlierenverfahren bestimmten Größen zeigt eine gute Übereinstimmung der betreffenden Werte. Die Messungen mit dem Refraktometer waren mit einem Fehler von zwei Einheiten in der vierten Dezimalen behaftet. Liegt als Objekt eine Küvette der Dicke D mit einem Brechungsindexgradienten nur in x -Richtung vor, so erhält man beim Schlierenverfahren durch die Meßfehler bei der Auswertung, wie WOLTER gezeigt hat [3], für die Größe $(n_e - n_0) D$ einen Fehler von

$$\Delta \{ (n_e - n_0) D \} \approx |x_e - x_0| \cdot \Delta \alpha_x \oplus S(\alpha_x) \cdot \Delta x. \quad (1)$$

Dabei ist $|x_e - x_0|$ der Abstand des Objektpunktes x_e vom Vergleichspunkt x_0 , g der Gewinnfaktor des Verfahrens und $S(\alpha_x)$ die Schwankungssumme der Funktion α_x auf dem Wege, auf dem die Integration vom Vergleichspunkt x_0 zum betrachteten Punkt x_e durchgeführt wird. Bei einer Intervallteilungsfolge $x_0; x_1; \dots x_n = x_e$ mit $|x_p - x_{p-1}| \geq \delta$ ist die Schwankungssumme definiert durch

$$S(\alpha_x) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \sum_{p=1}^n |\alpha_x(x_p) - \alpha_x(x_{p-1})|.$$

Bei der Berechnung der Schwankungssumme sei jedoch α_x an beiden Enden des Intervalls gleich Null gesetzt.

Der Kreis um das $+$ -Zeichen der Gl. (1) soll andeuten, daß die Addition wie stets bei solchen Fehlersummen mit einem statistisch verteilten Vorzeichen zu geschehen hat und daß dann zum Schluß der Betrag zu bilden ist.

Der nach Gl. (1) bestimmte Fehler ist am kleinsten, d.h. es liegen optimale Verhältnisse vor, wenn beide Summanden der rechten Seite von Gl. (1) gleich groß sind, wenn also $|x_e - x_0| \Delta \alpha_x = S(\alpha_x) \cdot \Delta x$ ist. Δx und $\Delta \alpha_x$ stehen dabei in der Beziehung $\Delta x \cdot \Delta \alpha_x \approx \lambda/g$, so daß man unter Berücksichtigung dieser Gleichung für optimale Verhältnisse folgenden Fehler von $(n_e - n_0)D$ erhält:

$$\Delta \{(n_e - n_0) D\} \approx 2 \sqrt{\frac{|x_e - x_0| \lambda \cdot S(\alpha_x)}{g}}. \quad (2)$$

Diese Gleichung gilt für ungünstige Fehleraddition. Bei mehrfach wiederholter Messung wird der Fehler auf

$$\Delta \{(n_e - n_0) D\} \approx \sqrt{\frac{|x_e - x_0| \lambda \cdot S(\alpha_x)}{2g}} \quad (3)$$

herabgedrückt [3].

Läßt man im Augenblick den Fehler der Größe D für diese Betrachtungen unberücksichtigt, so ist der in Gl. (3) angegebene Fehler der von n_e ; denn n_0 ist auch als genau bekannt anzusehen.

Der Meßfehler der Ortskoordinate Δx beträgt unter optimalen Bedingungen $\Delta x \approx \sqrt{\frac{|x_e - x_0|}{S(\alpha_x) g}}$, derjenige des Ablenkungswinkels α_x

$$\Delta \alpha_x \approx \sqrt{\frac{S(\alpha_x) \lambda}{|x_e - x_0| g}}. \quad (4)$$

Da $\alpha_x = \frac{\xi}{d}$ und daher unter Vernachlässigung des Fehlers von d $\Delta \alpha_x = \frac{\Delta \xi}{d}$ ist, kann man aus der Gl. (4) den optimalen Abstand d_0 bestimmen. $\Delta \xi$, der Meßfehler der Ablenkung ξ , läßt sich bei einiger Erfahrung ohne genaue Auswertung abschätzen und ist unabhängig vom Abstand d .

Bei einer Ablesegenauigkeit des Komparators von $0,2\mu$ wurde $\Delta\xi$ unabhängig voneinander von mehreren Beobachtern zu 1μ bestimmt. Auch die Schwankungssumme $S(\alpha_x)$ läßt sich bei einem vorerst beliebigen Abstand Objekt—Beobachtungsebene leicht abschätzen. Im Anhang 2 wird gezeigt, daß der Gewinnfaktor des benutzten Verfahrens gleich dem Bruchteil des Streifenabstandes ist, bis auf den sich die Minima noch genau vermessen lassen. Der Streifenabstand betrug bei den betrachteten Aufnahmen 300μ . Mit $\Delta\xi = 1\mu$ erhält man damit also einen Gewinnfaktor von 300!

Bei dem aus diesen Werten bestimmten optimalen Abstand kann es sich natürlich nur um eine Abschätzung handeln. Eine genaue Berechnung ist erst nach der Aufnahme bei genauer Kenntnis von $S(\alpha_x)$ möglich. Aber der Fehler des Brechungsindex n_e ist bei optimalen Verhältnissen auch nur wenig von d abhängig.

Die Berechnung nach Auswertung der Aufnahme 3 lieferte einen optimalen Abstand $d_0 = 24\text{ mm}$. Wegen der sehr großen Genauigkeit der Winkelmessung (bei dem verwirklichten Abstand von $d = 461\text{ mm}$ beträgt $\Delta\alpha_x = 2,2 \cdot 10^{-6}$) sind die optimalen Verhältnisse nur bei solchen kleinen Abständen zu verwirklichen. Dann wird aber der prozentuale Fehler des Abstandes sehr groß. Aus diesem Grunde wurde von den optimalen Verhältnissen so weit abgewichen.

Kehren wir jetzt zur Gl. (3) zurück, die den allein durch die Streuung der Meßwerte bei der Auswertung der photographischen Aufnahme entstehenden prinzipiellen Fehler von n_e angibt.

Bei dem Objekt der Fig. 3 betrug für $|x_1 - x_0| = 443\text{ mm}$ $S(\alpha_x) = 4,60 \cdot 10^{-2}$, so daß man für n_1 einen Fehler von

$$\frac{\Delta n_{1\text{op}}}{n_{1R}} = 0,1\%_{00}$$

erhält. n_{1R} ist der mit dem Refraktometer bestimmte Wert. Diese Fehlerabschätzung gilt aber nur für optimale Bedingungen. Da bei der betrachteten Aufnahme dies nicht der Fall war, muß man auf die für beliebigen Abstand d gültige Gl. (1) zurückgehen. Dann erhält man bei ungünstiger Fehleraddition

$$\frac{\Delta n_{1\text{prin}}}{n_{1R}} = 1,7\%_{00}.$$

Betrachtet man jedoch die wirklich zwischen den beiden Meßwerten vorhandene Differenz von $\Delta n_{1\text{gem}} = 4 \cdot 10^{-4}$, so erhält man einen Fehler von

$$\frac{\Delta n_{1\text{gem}}}{n_{1R}} = 0,3\%_{00}.$$

Man sieht also, daß der für ungünstige Fehleraddition geltende Wert bei sorgfältiger Auswertung noch beträchtlich unterschritten werden kann,

und daß man auch bei einem nicht optimalen Abstand die für diese Bedingung gültige untere Fehlergrenze von $0,1^0_{00}$ fast erreicht. Ähnliche Fehlergrenzen wurden auch bei anderen Aufnahmen von Zuckerlösungen erzielt.

Will man den Fehler von n_e noch weiter herunterdrücken, so muß man dafür sorgen, daß man bei optimalen Verhältnissen den Abstand d auf $0,1^0_{00}$ genau bestimmen kann. Dieses Vorhaben wird dadurch erschwert, daß man nicht genau festlegen kann, wo der nach rückwärts in die Küvette verlängerte abgelenkte Strahl die Richtung des unabgelenkten Strahls schneidet. Bei den verwirklichten Abständen und den kleinen auftretenden Ablenkswinkeln spielt diese Korrektur noch keine Rolle.

Zum Abschluß sei nun noch die bei dem durch Minimumstrahlkennzeichnung verbesserten Schattenschlierenverfahren erzielte Meßgenauigkeit mit der bei dem Verfahren von PHILPOT-SVENSSON und dem ursprünglichen Wienerschen Schattenschlierenverfahren erreichbaren verglichen. Man erhält darüber am einfachsten einen Überblick, wenn man die Gewinnfaktoren der verschiedenen Verfahren gegenüberstellt.

Dazu müssen die Größen $\Delta\alpha_x$ und Δx der beiden eben genannten Verfahren bestimmt werden. Beim ursprünglichen Wienerschen Verfahren wurde das Objekt, ebenfalls eine Küvette mit Zuckerlösung, auf einen Tisch gestellt, der sich in x -Richtung meßbar verschieben ließ. Bei optimaler Breite* des als Lichtquelle dienenden Spaltes war dessen Bild auf dem Beobachtungsschirm etwa 0,5 mm breit (s. Vergleichsaufnahme auf der Fig. 3 rechts oben). Man kann annehmen, daß sich dieses Maximum bis auf die halbe Breite genau vermessen läßt. Das bedeutet bei einem Abstand der Bild- von der Gegenstandsebene von 229 mm einen Meßfehler von $\Delta\alpha_x = \frac{0,25}{22,9} = 1,1 \cdot 10^{-3}$.

Um die Ortsunschärfe Δx zu ermitteln, wurde das Objekt in x -Richtung so weit verschoben, bis im Bild gerade eine Verschiebung der Ablenkkurve zu beobachten war. Bei einer Verschiebung von $\Delta x \sim 100 \mu$ verschob sich das Spaltbild um eine halbe „Breite“ des Maximums. Mit diesen Werten erhält man aus der Beziehung $\Delta x \cdot \Delta\alpha_x \approx \lambda/g$ einen Gewinnfaktor von $g=5$.

Beim Verfahren von PHILPOT-SVENSSON wird die Abschätzung von Δx und $\Delta\alpha_x$ auf ähnliche Weise durchgeführt. Zur Versuchsanordnung sei kurz folgendes bemerkt: Der als Lichtquellenblende dienende horizontale Spalt Sp_1 wird in die hintere Brennebene des Objektivs L_2 abgebildet (s. Fig. 7). Dort steht ein unter 45° zur Horizontalen geneigter Spalt, und die Zylinderlinse Z , deren Achse in x -Richtung liegt, bildet

* Ein Spalt hat bekanntlich optimale Breite, wenn sein Bild möglichst schmal und noch nicht durch Beugung verbreitert ist.

diese Richtungsauswahllebene auf die Schirmebene S ab. Außerdem bildet das Objektiv L_2 das Objekt auf diese Ebene ab.

Die durch das Objekt hervorgerufene Ablenkung des horizontalen Spaltbildes in der hinteren Brennebene von L_2 beträgt $\xi = f \cdot \tan \alpha_x$ (f = Brennweite des Objektivs 2). Durch den 45° -Spalt wird ein Umlappen dieser Ablenkung aus der x -Richtung in die y -Richtung bewirkt. So werden die Ablenkwinkel α_x in der Bildebene direkt als Funktion vom Orte x aufgezeichnet.

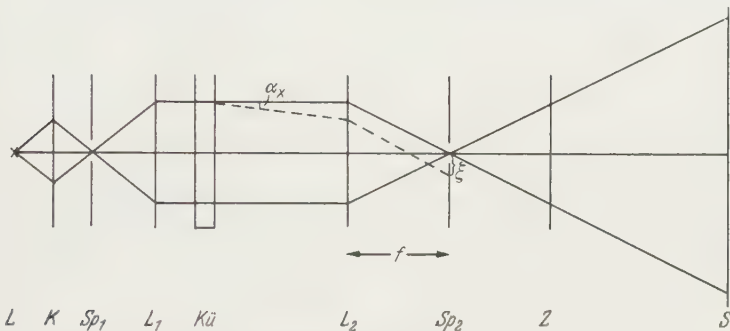


Fig. 7. Versuchsanordnung des Schlierenverfahrens von PHILPOT-SVENSSON. L Lichtquelle, K Kondensor, Sp_1 horizontaler Spalt, L_1 Kollimator, $Kü$ Küvette, L_2 Objektiv, Sp_2 Schrägschlitz, Z Zylinderlinse, S Bildebene

Bei einem Abbildungsmaßstab der Zylinderlinse von $\gamma = 1$ beträgt die Auslenkung ξ^* in der Bildebene

$$\xi^* = \frac{\xi}{\tan 45^\circ} = f \cdot \tan \alpha_x \approx f \cdot \alpha_x.$$

Damit wird $\Delta \alpha_x \approx \frac{\Delta \xi^*}{f}$. Das Bild des Spaltes 2 war etwa 0,75 mm breit (s. Fig. 3 links unten). Eine Verschiebung des Objekts in x -Richtung um 200μ ergab eine gerade beobachtbare Verschiebung der Bildkurve um eine halbe „Streifenbreite“. Bei der beschriebenen Versuchsanordnung beträgt Δx also etwa 200μ .

Setzt man $\Delta \xi^*$ wie beim Wienerschen Verfahren als halbe Breite des Maximums an, so wird

$$\Delta \alpha_x = \frac{0,4 \text{ mm}}{280 \text{ mm}} = 1,4 \cdot 10^{-3}.$$

Mit diesen Meßfehlern erhält man für das Verfahren von PHILPOT-SVENSSON einen Gewinnfaktor von $g = 1,5$.

Damit ergibt sich für den Brechungsindex nach Gl. (3) bzw. (2) bei dem durch Minimumstrahlkennzeichnung abgewandelten Wienerschen Verfahren gegenüber dem mit Maximumstrahlkennzeichnung arbeitenden Verfahren eine Steigerung der Meßgenauigkeit um den

Faktor $\sqrt{60}$, gegenüber dem Verfahren von PHILPOT-SVENSSON sogar eine Steigerung um den Faktor $\sqrt{200}$.

Will man allerdings die Genauigkeit der Minimumstrahlkennzeichnung voll ausnutzen, so darf man, wie von WOLTER erwähnt [2], die Auswertung der Aufnahmen nicht mehr strahlengeometrisch vornehmen, wie es in dieser Arbeit gemacht wurde, sondern muß dann zu einer Integralgleichungsmethode übergehen. Diese kompliziertere Auswertung wird nötig, wenn man die Beugung am Objekt berücksichtigen will. Bei der geometrisch-optischen Auswertung wird davon ausgegangen, daß die einzelnen Flächenelemente des Objekts völlig unabhängig voneinander das Licht ablenken, daß eine Ablenkung α_x also immer von einem bestimmten Objektpunkt hervorgerufen wird. Die Beugung am Objekt verursacht aber, daß eine bestimmte Ablenkung durch mehrere Objektpunkte beeinflußt wird.

Die gute Übereinstimmung der durch geometrisch-optische Auswertung gewonnenen Brechungsindizes mit direkten Messungen berechtigt aber zu der Annahme, daß auch eine strengere Auswertungsmethode keine wesentliche Steigerung der Meßgenauigkeit mehr bringen wird.

Zusammenfassung

Die Minimumstrahlkennzeichnung wird auf das Wienersche Schattenschlierenverfahren angewandt. Statt des von WIENER benutzten schattengebenden Drahtes befindet sich ein Biprisma im Strahlengang. Dieses erzeugt die zur Kennzeichnung des Lichtweges benutzten „Minimumstrahlen“.

Aus den von eindimensionalen Objekten hervorgerufenen Ablenkungen dieser Minimumstrahlen können die Objekteigenschaften ermittelt werden. Als Beispiel werden ein Biprisma und eine Kuvette mit geschichteter Zuckerlösung quantitativ behandelt. Ein Vergleich der mit diesem Verfahren gewonnenen Brechungsindizes mit direkt gemessenen Werten ergibt eine Übereinstimmung bis auf $0,3\%$ des Brechungsindex.

Es werden die bei diesem Verfahren auftretenden prinzipiellen Fehler des Brechungsindex abgeschätzt, die wegen der Streuung der Meßwerte bei der Auswertung der photographischen Aufnahmen nicht zu vermeiden sind. Deren unterste Grenze liegt bei $0,1\%$. Bei den ausgewerteten Aufnahmen waren die optimalen Versuchsbedingungen zwar nicht verwirklicht, aber trotzdem wurde diese unterste Fehlergrenze fast erreicht.

Eine Ermittlung der Gewinnfaktoren des Schlierenverfahrens von PHILPOT-SVENSSON, des ursprünglichen Wienerschen Schattenschlierenverfahrens und des durch Minimumstrahlkennzeichnung abgewandelten

Wienerschen Verfahrens ergibt die Werte 1,5 und 5 bzw. 300. Bei dem letzten Verfahren ist daher für den Brechungsindex eine Steigerung der Meßgenauigkeit um einen Faktor $\sqrt[3]{200}$ bzw. $\sqrt[3]{60}$ gegenüber den genannten Verfahren mit Maximumstrahlkennzeichnung erreicht worden.

Will man die Genauigkeit der Minimumstrahlkennzeichnung jedoch voll ausnutzen, so muß man zur Auswertung eine kompliziertere Integralgleichungsmethode heranziehen. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse verschiedener Meßmethoden läßt aber vermuten, daß auch eine strengere Auswertungsmethode keine wesentlich genaueren Ergebnisse liefern wird.

Anhang

1. Eigenschaften der durch ein Biprisma erzeugten Minimumstrahlen

a) Die durch ein Biprisma erzeugten Interferenzstreifen entstehen durch Überlagerung zweier ebener Wellen, die bei den Versuchen der vorliegenden Arbeit mit der optischen Achse des Systems den Winkel ε bzw. $-\varepsilon$ bilden. Daß die Kante des Biprismas unter 45° zur Vertikalen stand, kann unberücksichtigt bleiben; auf die Art der Intensitätsverteilung hat das keinen Einfluß.

Die z -Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems falle mit der Richtung der optischen Achse zusammen. Die Normalen der beiden ebenen Wellen mögen folgende Komponenten haben:

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_1 &= \{-\sin \varepsilon, 0, \cos \varepsilon\} \\ \mathbf{n}_2 &= \{\sin \varepsilon, 0, \cos \varepsilon\}. \end{aligned}$$

Die elektrische Feldstärke E in einem Punkt (x, y, z) ergibt sich aus der Überlagerung der beiden ebenen Wellen zu:

$$\begin{aligned} E(x, y, z) &= E_1(x, y, z) + E_2(x, y, z) \\ &= A \exp(i\omega t) \left\{ \exp\left(-\frac{2\pi i \nu n}{c} (\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{r})\right) + \exp\left(-\frac{2\pi i \nu n}{c} (\mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{r})\right) \right\}. \end{aligned}$$

Dabei bedeuten:

A = gemeinsamer Proportionalitätsfaktor der beiden Wellen

ν = Frequenz des benutzten Lichts

$\omega = 2\pi\nu$ = Kreisfrequenz

n = Brechungsindex

c = Lichtgeschwindigkeit

\mathbf{r} = Ortseinheitsvektor.

Mit den oben angegebenen Werten von \mathbf{n}_1 und \mathbf{n}_2 erhält man

$$E(x, y, z) = 2A \exp i\omega \left[t - \frac{n \cdot z \cdot \cos \varepsilon}{c} \right] \cos \left(\frac{2\pi \nu n}{c} x \sin \varepsilon \right).$$

Damit wird der Betrag der Feldstärke

$$|E(x, y, z)| = 2A \left| \cos \left(\frac{2\pi \nu n}{c} x \sin \varepsilon \right) \right|.$$

Minima dieses Feldstärkenbetrages treten auf bei

$$\frac{2\pi\nu n}{c} x \sin \varepsilon = \frac{2k+1}{2} \pi; \quad \text{d.h. bei } x = \frac{2k+1}{4} \frac{\lambda_0}{n \cdot \sin \varepsilon}$$

mit λ_0 = Vakuumwellenlänge. In der Nähe der ersten Nullstelle z.B. läßt sich $|E|$ durch die folgende Reihenentwicklung darstellen:

$$\begin{aligned} |E(x, y, z)| &= 2A \left| \cos \left(\frac{2\pi n}{\lambda_0} x \sin \varepsilon \right) \right| = 2A \left| \sin \left(\frac{2\pi n}{\lambda_0} x \sin \varepsilon - \frac{\pi}{2} \right) \right| \\ &= 4A \pi n \sin \varepsilon \cdot \left(\frac{x}{\lambda_0} - \frac{1}{4n \cdot \sin \varepsilon} \right) \pm \dots \end{aligned}$$

Es ist $x = r \cdot \sin \alpha$. Nach Einführung der Richtungsvariablen $\gamma = \frac{\sin \alpha}{\lambda}$ beginnt die obige Reihenentwicklung in der Umgebung von $x = \frac{\lambda_0}{4n \cdot \sin \varepsilon}$ mit einem in γ linearen Glied. Durch das Biprisma entstehen also

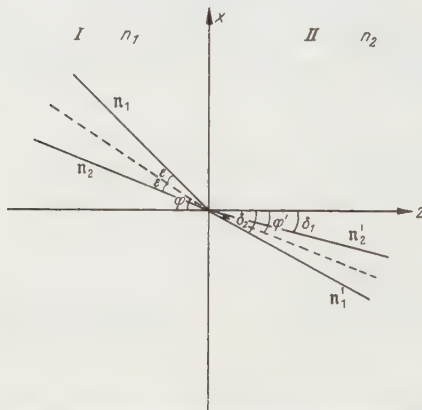


Fig. 8. Zum Brechungsgesetz für „Minimumstrahlen“

lineare Minima, wie man sie für die Minimumstrahlkennzeichnung benötigt. Ihre Flankensteilheit ist gleich dem Faktor vor dem linearen Gliede der Reihenentwicklung und beträgt $s = 4A \pi \sin \varepsilon \cdot r$, wird also proportional zum Abstand r . Das steht mit der Steigerung der Meßgenauigkeit für die Winkelkoordinate bei Vergrößerung des Abstandes in Einklang. Diese Verkleinerung von $\Delta \alpha_x$ ist jedoch mit einer größeren Ortsunschärfe verbunden.

Der Abstand der Minima ergibt sich zu $R = \frac{\lambda_0}{2n \cdot \sin \varepsilon}$.

b) Es soll nun gezeigt werden, daß sich die mit einem Biprisma in einer Anordnung entsprechend der Fig. 1 erzeugten Minima beim Übergang von einem Medium mit dem Brechungsindex n_1 in ein Medium mit dem Brechungsindex n_2 in erster Näherung wie Maximumstrahlen verhalten.

Für diese Betrachtungen mögen die Normalen der beiden einfallenden ebenen Wellen folgende Komponenten haben: (s. Fig. 8)

$$n_1 = \{-\sin(\varphi + \varepsilon), 0, \cos(\varphi + \varepsilon)\}$$

$$n_2 = \{-\sin(\varphi - \varepsilon), 0, \cos(\varphi - \varepsilon)\}.$$

Die Minimebenen liegen jetzt nicht mehr parallel zur optischen Achse (z-Richtung), sondern sind um den Winkel φ gegen diese geneigt;

denn bei Überlagerung beider ebenen Wellen erhält man im Medium I folgende Feldstärkenverteilung:

$$\begin{aligned} E(x, y, z) &= E_1 + E_2 \\ &= A \exp(i\omega t) \left\{ \exp\left(-\frac{2\pi i n_1}{\lambda_0} (n_1 r)\right) + \exp\left(-\frac{2\pi i n_1}{\lambda_0} (n_2 r)\right) \right\} \\ &= A \exp i\omega \left[t - \frac{n_1}{c} (-x \cdot \sin \varphi \cos \varepsilon + z \cdot \cos \varphi \cos \varepsilon) \right] \times \\ &\quad \times \left\{ \exp\left(-\frac{2\pi i n_1}{\lambda_0} (-x \cdot \cos \varphi \sin \varepsilon - z \cdot \sin \varphi \sin \varepsilon) \right) + \right. \\ &\quad \left. + \exp\left(-\frac{2\pi i n_1}{\lambda_0} (x \cdot \cos \varphi \sin \varepsilon + z \cdot \sin \varphi \sin \varepsilon) \right) \right\} \end{aligned}$$

und

$$|E(x, y, z)| = 2A \left| \cos\left(\frac{2\pi n_1}{\lambda_0} \sin \varepsilon (x \cdot \cos \varphi + z \cdot \sin \varphi)\right) \right|.$$

Die Nullebenen dieser Feldstärkenverteilung gehorchen der Gleichung

$$x \cdot \cos \varphi + z \cdot \sin \varphi = \frac{2k+1}{2} \frac{\lambda_0}{n_1 \cdot \sin \varepsilon} = 0.$$

Nach der Brechung haben die Wellennormalen die Komponenten

$$\begin{aligned} \mathbf{n}'_1 &= \{-\sin \delta_1, 0, \cos \delta_1\} \quad \text{mit} \quad \frac{\sin(\varphi + \varepsilon)}{\sin \delta_2} = \frac{n_2}{n_1} \\ \mathbf{n}'_2 &= \{-\sin \delta_2, 0, \cos \delta_2\} \quad \text{und} \quad \frac{\sin(\varphi - \varepsilon)}{\sin \delta_1} = \frac{n_2}{n_1} \end{aligned}$$

und man erhält im Medium II die Feldstärkenverteilung

$$\begin{aligned} |E(x, y, z)| &= A \left| \exp(i\omega t) \left\{ d_1 \cdot \exp\left[-\frac{2\pi i n_2}{\lambda_0} (-x \cdot \sin \delta_1 + z \cdot \cos \delta_1)\right] + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + d_2 \cdot \exp\left[-\frac{2\pi i n_2}{\lambda_0} (-x \cdot \sin \delta_2 + z \cdot \cos \delta_2)\right] \right\} \right|, \end{aligned}$$

d_1 und d_2 sind die Fresnelschen Durchlässigkeitskoeffizienten.

$$\begin{aligned} |E(x, y, z)| &= A \left| \left\{ d_1 \exp\left\{\frac{\pi i n_2}{\lambda_0} (-x(\sin \delta_2 - \sin \delta_1) + z(\cos \delta_2 - \cos \delta_1))\right\} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + d_2 \exp\left\{-\frac{\pi i n_2}{\lambda_0} (-x(\sin \delta_2 - \sin \delta_1) + z(\cos \delta_2 - \cos \delta_1))\right\} \right\} \right| \quad (\text{B 1}) \end{aligned}$$

Eine kurze Zwischenrechnung ergibt für die Minima dieses Feldstärkenbetrages unter Berücksichtigung, daß die Durchlässigkeitskoeffizienten nur positive reelle Werte annehmen können, die Gleichung

$$x \cdot (\sin \delta_2 - \sin \delta_1) - z \cdot (\cos \delta_2 - \cos \delta_1) = \frac{2k+1}{2} \frac{\lambda_0}{n_2}. \quad (\text{B 2})$$

Ersetzt man δ_1 und δ_2 nach dem Brechungsgesetz durch die Winkel φ und ε , so wird

$$\begin{aligned}
\sin \delta_2 - \sin \delta_1 &= 2 \frac{n_1}{n_2} \cos \varphi \sin \varepsilon \\
\cos \delta_2 - \cos \delta_1 &= \sqrt{1 - \sin^2 \delta_2} - \sqrt{1 - \sin^2 \delta_1} \\
&= \left(1 - \frac{1}{2} \sin^2 \delta_2 - \frac{1}{8} \sin^4 \delta_2 + \dots\right) - \left(1 - \frac{1}{2} \sin^2 \delta_1 - \frac{1}{8} \sin^4 \delta_1 + \dots\right) \\
&= \frac{1}{2} \frac{n_1^2}{n_2^2} (\sin^2(\varphi - \varepsilon) - \sin^2(\varphi + \varepsilon)) + \frac{1}{8} \frac{n_1^4}{n_2^4} (\sin^4(\varphi - \varepsilon) - \sin^4(\varphi + \varepsilon)) + \dots \\
&= \frac{1}{2} \frac{n_1^2}{n_2^2} (\sin(\varphi - \varepsilon) + \sin(\varphi + \varepsilon)) (\sin(\varphi - \varepsilon) - \sin(\varphi + \varepsilon)) + \\
&\quad + \frac{1}{8} \frac{n_1^4}{n_2^4} (\sin^2(\varphi - \varepsilon) + \sin^2(\varphi + \varepsilon)) \cdot (\sin^2(\varphi - \varepsilon) - \sin^2(\varphi + \varepsilon)) + \dots \\
&= -2 \frac{n_1^2}{n_2^2} \sin \varphi \cos \varepsilon \cos \varphi \sin \varepsilon \left\{1 + \frac{1}{2} \frac{n_1^2}{n_2^2} (\sin^2 \varphi \cos^2 \varepsilon + \cos^2 \varphi \sin^2 \varepsilon) + \dots\right\}.
\end{aligned}$$

Damit geht (B2) über in

$$\begin{aligned}
2x \frac{n_1}{n_2} \cos \varphi \sin \varepsilon + 2z \frac{n_1^2}{n_2^2} \sin \varphi \cos \varepsilon \cos \varphi \sin \varepsilon \times \\
\times \left\{1 + \frac{1}{2} \frac{n_1^2}{n_2^2} (\sin^2 \varphi \cos^2 \varepsilon + \cos^2 \varphi \sin^2 \varepsilon) + \dots\right\} = \frac{2k+1}{2} \frac{\lambda_0}{n_2},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
2x \cos \varphi + 2z \frac{n_1}{n_2} \sin \varphi \cos \varphi \cos \varepsilon \times \\
\times \left\{1 + \frac{1}{2} \frac{n_1^2}{n_2^2} (\sin^2 \varphi \cos^2 \varepsilon + \cos^2 \varphi \sin^2 \varepsilon) + \dots\right\} = \frac{2k+1}{2} \frac{\lambda_0}{n_1 \sin \varepsilon}
\end{aligned}$$

und

$$x + z \tan \varphi' = \frac{2k+1}{2} \frac{\lambda_0}{n_1 \sin \varepsilon} \frac{1}{2 \cos \varphi}$$

mit

$$\tan \varphi' = \frac{n_1}{n_2} \sin \varphi \cos \varepsilon \left\{1 + \frac{1}{2} \frac{n_1^2}{n_2^2} (\sin^2 \varphi \cos^2 \varepsilon + \cos^2 \varphi \sin^2 \varepsilon) + \dots\right\}$$

oder

$$x \cos \varphi' + z \sin \varphi' = \frac{2k+1}{4} \frac{\lambda_0}{n_1 \sin \varepsilon} \frac{\cos \varphi'}{\cos \varphi}. \quad (\text{B3})$$

$\sin \varphi'$ läßt sich aus der Definitionsgleichung für $\tan \varphi'$ iterativ berechnen:

$$\sin \varphi' = \tan \varphi' \cdot \cos \varphi'$$

$$\cos \varphi' = \sqrt{1 - \sin^2 \varphi'} = 1 - \frac{1}{2} \sin^2 \varphi' - \frac{1}{8} \sin^4 \varphi' + \dots,$$

also

$$\begin{aligned}
\sin \varphi' &= \frac{n_1}{n_2} \sin \varphi \cos \varepsilon \left\{1 + \frac{1}{2} \frac{n_1^2}{n_2^2} (\sin^2 \varphi \cos^2 \varepsilon + \cos^2 \varphi \sin^2 \varepsilon) + \dots\right\} \times \\
&\quad \times \left(1 - \frac{1}{2} \sin^2 \varphi' - \frac{1}{8} \sin^4 \varphi' + \dots\right).
\end{aligned}$$

Erste Näherung:

$$\sin \varphi'_I = \frac{n_1}{n_2} \sin \varphi \cos \varepsilon \left\{1 + \frac{1}{2} \frac{n_1^2}{n_2^2} (\sin^2 \varphi \cos^2 \varepsilon + \cos^2 \varphi \sin^2 \varepsilon) + \dots\right\}.$$

Zweite Näherung:

$$\begin{aligned}\sin \varphi'_{II} &= \sin \varphi'_I - \frac{1}{2} \sin^3 \varphi'_I \\ &= \sin \varphi'_I \left(1 - \frac{1}{2} \sin^2 \varphi'_I \right).\end{aligned}$$

Nimmt man an, daß der „Minimumstrahl“ genau senkrecht auf die Küvette auftrifft, so erleidet er bei dem Übergang Luft—Küvette—Lösung keine Beeinflussung. Der maximale Ablenkwinkel α_x des Strahls bei Durchgang durch die Lösung betrug bei den Versuchen $\sim 2 \cdot 10^{-2}$, so daß beim Übergang Küvette—Luft etwa folgende Daten vorlagen:

$$\begin{aligned}n_1 &= 1,35 & \varphi &= 2 \cdot 10^{-2} & \varepsilon &\approx 20' \\ n_2 &= 1 & \sin \varphi &= 2 \cdot 10^{-2} & \sin \varepsilon &\approx 5,8 \cdot 10^{-3} \\ & & \cos \varphi &\approx 1 & \cos \varepsilon &\approx 1.\end{aligned}$$

Die nullte Näherung $\sin \varphi'_0 = \frac{n_1}{n_2} \sin \varphi$ (B4) nimmt daher den Zahlenwert $\sin \varphi'_0 = 2,7 \cdot 10^{-2}$ an.

Es wird

$$\sin \varphi'_I = 2,7 \cdot 10^{-2} \{ 1 + 4 \cdot 10^{-4} \}.$$

Für den maximalen Ablenkwinkel entsteht bei Anwendung der nullten Näherung für $\sin \varphi'$ also ein Fehler von $0,4\%$. Dieser systematische Fehler liegt damit in der gleichen Größenordnung wie der tatsächlich gemessene Fehler und wie die auf Grund der von WOLTER angegebenen Beziehungen abgeschätzten Fehler.

Die zweite Näherung für $\sin \varphi'$ ergibt eine zusätzliche Korrektur, die drei Zehnerpotenzen kleiner ist als der zweite Summand von $\sin \varphi'_I$.

Die Minimumebenen im Medium II sind also gegen die z -Achse um einen Winkel φ' geneigt, der — kleine Winkel vorausgesetzt — dem Brechungsgesetz für Maximumstrahlen gehorcht. In diesem Falle darf man also von „Minimumstrahlen“ sprechen, und die Auswertung der in dieser Arbeit erhaltenen Meßergebnisse kann nach der einfachen Strahltheorie erfolgen, ohne daß ein systematischer Fehler die Ergebnisse wesentlich beeinflusst.

Es ist aber zu beachten, daß die Minimumebenen im Medium II keine Nullebenen mehr sind. Wegen der unterschiedlichen Durchlässigkeitskoeffizienten der beiden Wellen werden die Minima verschmiert. Aus Gl. (B1) ersieht man, daß die Feldstärke im Minimum noch

$$|E(x, y, z)| = A |(d_1 - d_2)|$$

beträgt. Diese Restintensität ist dem nie ganz zu vermeidenden Streulicht gegenüber meistens gering.

Aus Gl. (B3) folgt, daß bei „Brechung von Minimumebenen“ keine Strahlversetzung auftritt, wie das WOLTER auch bei der Untersuchung des Goos-Hähnchen-Effekts für die Totalreflexion gezeigt hat [6].

2. Bestimmung des Gewinnfaktors des durch Minimumstrahlkennzeichnung abgewandelten Wienerschen Schlierenverfahrens

Außer der für die optimale Unschärfe gültigen Gleichung $\Delta x \cdot \Delta \alpha_x \approx \frac{\lambda}{g}$ gilt speziell für dieses Verfahren

$$\Delta x = d \cdot \tan 2\varepsilon \approx d \cdot 2\varepsilon \quad (2.1)$$

und

$$\Delta \alpha_x = \frac{\Delta \xi}{d}, \quad (2.2) \quad (\text{s. Fig. 9}).$$

2ε ist der Kreuzungswinkel der beiden ebenen Wellen, $\Delta \xi$, der mittlere Fehler der Ablenkung ξ , der Bruchteil des Abstandes R der Interferenzstreifen, der sich bei Ausmessung der Photoplatte noch bestimmen läßt, also $\Delta \xi = R/h$.

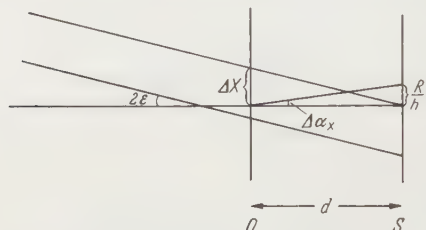


Fig. 9. Zur Unschärfebedingung beim Schattenschlierenverfahren mit Minimumstrahlkennzeichnung. O Objekzebene, S Schirmebene, 2ε Kreuzungswinkel der ebenen Wellen, $R/h = \Delta \xi$ Bruchteil des Streifenabstandes bis auf den noch genau gemessen werden kann

Aus Gl. (2.1) und (2.2) erhält man

$$\frac{\Delta \xi}{d} = \frac{\lambda}{g \cdot \Delta x} \rightarrow \frac{R}{h \cdot d} = \frac{\lambda}{g d 2\varepsilon}$$

$$\text{und damit } g = \frac{h \lambda}{2 R \varepsilon}.$$

Der Kreuzungswinkel der beiden Wellen ergibt sich aus dem

Abstand der Minima nach der Beziehung

$$\sin \varepsilon = \frac{\lambda}{2R} \rightarrow \varepsilon \sim \frac{\lambda}{2R}.$$

Damit wird der Gewinnfaktor des Verfahrens $g = h$, gleich dem noch meßbaren Bruchteil des Abstandes der Interferenzkurven.

Herrn Professor Dr. H. WOLTER, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, möchte ich an dieser Stelle für fördernde Diskussionen und seine stete Hilfsbereitschaft danken.

Literatur

- [1] WOLTER, H.: Die Minimumstrahlkennzeichnung als Mittel zur Genauigkeitssteigerung optischer Messungen und als methodisches Hilfsmittel zum Ersatz des Strahlbegriffes. Ann. Phys. (6) 7, 341 (1950). — [2] WOLTER, H.: Schlieren-, Phasenkontrast- und Lichtschnittverfahren. In Handbuch der Physik, Bd. 24, S. 588. 1956. — [3] WOLTER, H.: Über die prinzipiellen Meßfehlergrenzen bei Schlieren- und Interferenzverfahren. Ann. Phys. (6) 19, 1 (1956). — [4] WOLTER, H.: Schlieren-, Phasenkontrast- und Lichtschnittverfahren. In Handbuch der Physik, Bd. 24, S. 573. 1956. — [5] Handbuch der Physik, Bd. 24, S. 576. 1956. — [6] WOLTER, H.: Untersuchungen zur Strahlversetzung bei Totalreflexion des Lichts mit der Methode der Minimumstrahlkennzeichnung. Z. Naturforsch. 5a, 143 (1950).

Aus den Laboratorien der RCA Ltd. Zürich/Schweiz

Über den Feldeffekt in isolierendem ZnO-Pulver

Von

WOLFGANG RUPPEL

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 14. Mai 1958)

Größe und Zeitkonstanten des Feldeffekts in Isolatoren werden im Gegensatz zum Feldeffekt in Halbleitern stärker durch die gebundene als durch die freie Ladung gegeben. Wird der Strom in einem belichteten photoleitendem Isolator durch ein elektrisches, über einen Sperrkontakt angelegtes Querfeld reduziert, so läßt sich aus der Größe der Modulation die Rekombinationslebensdauer und aus der Zeitkonstante für den Aufbau der Verarmungsrandschicht die Haftstellenkonzentration bestimmen. Es wird über Messungen des Feldeffekts an photoleitendem isolierendem ZnO-Pulver berichtet. Aus den Meßwerten werden Lebensdauer und Haftstellenkonzentration berechnet; sie stimmen mit anderweitigen Bestimmungen überein.

1. Einleitung

Während beim Halbleiter die Form und die Dicke der für das Zustandekommen des Feldeffekts wesentlichen Verarmungsrandschicht durch die freie Ladungsträgerkonzentration bestimmt sind, hat man für einen Isolator ein komplizierteres Verhalten zu erwarten. Da in einem Isolator die in Haftstellen gebundene Ladung die freie Ladung im allgemeinen um Größenordnungen überwiegt, werden die Potentialverteilung der Raumladungsschicht und deren Dicke im wesentlichen durch die gebundene statt der freien Ladung gegeben [1]. Auch die Kinetik wird vorwiegend durch die gebundenen Elektronen bestimmt, weswegen die Zeiten für den Auf- und Abbau der Raumladungsschicht durch die Zeitkonstanten von Prozessen gegeben sind, während derer die Haftstellen entleert bzw. aufgefüllt werden.

Der Feldeffekt wird in der vorliegenden Arbeit für photoleitende Isolatoren diskutiert. Der Widerstand des Isolators sei längs seiner Oberfläche durch Belichtung stark gegenüber dem im Innern des Isolators herabgesetzt. Er werde durch ein elektrisches Querfeld, das über einen transparenten Sperrkontakt direkt an die photoleitende Schicht angelegt wird, moduliert. Es soll im ersten Teil gezeigt werden, wie aus der Amplitude und Zeitkonstante der Feldeffektmodulation des Photostroms die Rekombinationslebensdauer der Photoelektronen und die Haftstellenkonzentration berechnet werden können. Danach wird über den Feldeffekt an ZnO-Pulver, einem photoleitendem Isolator, und die

quantitative Auswertung der Meßergebnisse an Hand der zunächst zu entwickelnden Vorstellungen berichtet.

2. Theoretischer Teil

Wird ein photoleitender Isolator, beispielsweise n -Typ, mit stark absorbiert Strahlung belichtet und wird längs der Oberfläche eine Spannung über ohmsche Kontakte angelegt, fließt ein Photostrom

$$i_{\text{ph}} = ne\mu E = \tau_l f e \mu E. \quad (1)$$

Hier bedeutet

- n = freie Elektronenkonzentration pro cm^3 ,
- e = Elementarladung,
- μ = Elektronenbeweglichkeit,
- τ_l = Rekombinationslebensdauer der Photoelektronen,
- f = Elektron-Loch Paarerzeugungsrate pro cm^3 und sec.

(Es sei die Lebensdauer der Löcher $\tau_h \ll \tau_l$, womit der Löcheranteil am Photostrom vernachlässigbar wird; ferner sei der Dunkelstrom $i_d \ll i_{\text{ph}}$.) Wird nun ein elektrisches Feld senkrecht zur Oberfläche des Photoleiters über einen Sperrkontakt angelegt, so werden die Elektronen zur Erde abgedrängt, ohne daß an der Sperrkathode neue Elektronen nachgeliefert werden. Die freien Elektronen gehen also für den Photostrom nicht nur mehr durch Rekombination, sondern auch durch Abfließen zur Anode verloren. Ist T_r die Laufzeit der Elektronen im senkrecht zur Strombahn angelegten Querfeld zwischen Sperrkathode und Anode, so ist jetzt die Lebensdauer τ der Elektronen bei angelegtem Querfeld gegeben durch

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_l} + \frac{1}{T_r} \star. \quad (2)$$

Damit wird die relative Stromänderung $\frac{\Delta i_{\text{ph}}}{i_{\text{ph}}} = \frac{i_{\text{ph}}(0) - i_{\text{ph}}(U_G)}{i_{\text{ph}}(0)}$ des Photostromes bei Anlegen einer Querspannung U_G

$$\frac{\Delta i_{\text{ph}}}{i_{\text{ph}}} = \frac{\tau_l - \tau}{\tau_l} = \frac{\tau_l}{\tau_l + T_r}. \quad (3)$$

Nun ist $T_r = \frac{d^2}{\mu U_G}$, wobei d die Entfernung ist, die die Elektronen im Photoleiter im angelegten Querfeld von der Sperrkathode zur Anode zurückzulegen haben. Da sich T_r aus der Geometrie der Anordnung und der angelegten Sperrspannung ergibt, ist die Größe der durch den Feldeffekt bedingten Reduktion des Photostromes nur durch die Rekombinationslebensdauer der freien Elektronen bestimmt. Die Messung des

* Diese Formel ist nicht streng richtig, weil in ihr der Ladungsträgerverlust an der Anode unter Einwirkung des über einen Sperrkontakt angelegten Feldes als ein Relaxationsprozeß angesehen wird. Diese Annahme stellt jedoch eine gute Näherung dar, wenn man T_r als die zugehörige Relaxationszeit nimmt.

Photostromes i_{ph} allein mit und ohne angelegtem Querfeld gestattet somit die Bestimmung von τ_i , ohne daß die Paarerzeugungsrate f und damit die einfallende Lichtintensität bekannt zu sein braucht.

Die Haftstellenkonzentration geht in die Größe des beobachteten Feldeffekts nur implizit über die Rekombinationslebensdauer der Photoelektronen ein, während sie explizit in der Zeitkonstante des Feldeffekts auftritt. Wären keine Haftstellen für die Elektronen vorhanden, so wäre die Zeitkonstante T_0 für den Auf- und Abbau der Verarmungsschicht gleich der Laufzeit T_r , während der die freien Elektronen zur Anode abwandern. Sind Haftstellen vorhanden, müssen außer den ursprünglich freien Elektronen wegen des Absinkens der Fermi-Kante um kT bei Abfallen der Leitfähigkeit um den Faktor e noch die in dem kT breiten Energiebereich gebundenen Elektronen über das Leitungsband zur Anode wandern. Da unterhalb der Fermi-Kante alle Haftstellen im wesentlichen besetzt sind, ist die Zahl dieser gebundenen Elektronen gleich der Haftstellenkonzentration N_T pro cm^3 in der Umgebung kT der Fermi-Kante. Zu den n freien Elektronen, die während T_r verschwinden, ist also für die N_T gebundenen Elektronen noch ein Term $\frac{N_T}{n} T_r$ hinzuzufügen. Dieser Term tritt in analoger Weise auf, wie für die An- und Abklingzeit τ_0 für Photostrome in Isolatoren noch ein Term $\frac{N_T}{n} \tau_i$ zu der Rekombinationslebensdauer hinzukommt [2]. Wegen $N_i \gg n$ wird er bei Isolatoren im allgemeinen T_r bzw. τ_i um Größenordnungen überwiegen. Hat man T_0 aus Messungen bestimmt, so läßt sich die Haftstellenkonzentration N_T aus T_0 gemäß

$$T_0 = \frac{N_T}{n} T_r \quad (4)$$

berechnen, da n durch die absolute Größe des Photostroms gegeben ist.

Wird die Gl. (3) mit N_T/n erweitert, so erhält man

$$\frac{\Delta i_{\text{ph}}}{i_{\text{ph}}} = \frac{\tau_0}{\tau_0 + T_0}. \quad (5)$$

Diese Gleichung zeigt, daß Größe und Zeitkonstante des Feldeffekts über die Anklingzeit τ_0 des Photostroms bei Belichtung ohne angelegtes Querfeld zusammenhängen. Man sieht ferner, daß sich die Haftstellenkonzentration aus der Messung von $\Delta i_{\text{ph}}/i_{\text{ph}}$ alleine nicht angeben läßt, weil sie in τ_0 und T_0 in der gleichen Weise eingeht.

3. Experimenteller Teil

a) **Versuchsanordnung.** Versuche über den Feldeffekt an Isolatoren wurden mit photoleitendem ZnO-Pulver angestellt, das im Gegensatz zu makrokristallinem ZnO im Dunkeln ein Isolator ist [3]. Die ver-

wendeten Schichten waren $2,5 \cdot 10^{-3}$ cm dick und bestanden aus ZnO-Pulver einer Korngröße von ungefähr 10^{-5} cm mit einem Bindemittel aus Silikonharz. Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. Als ohmsche Kontakte wurden $4 \cdot 10^{-3}$ cm starke Fe-Drähte in $2 \cdot 10^{-2}$ cm Abstand eingepreßt*. Als Sperrkontakt diente eine Feuchtigkeitsschicht, die eine sperrende Kathode zum n -leitenden ZnO bildet, weil die Elektronen an das Anion der Flüssigkeit zu stark gebunden sind, als daß sie in das

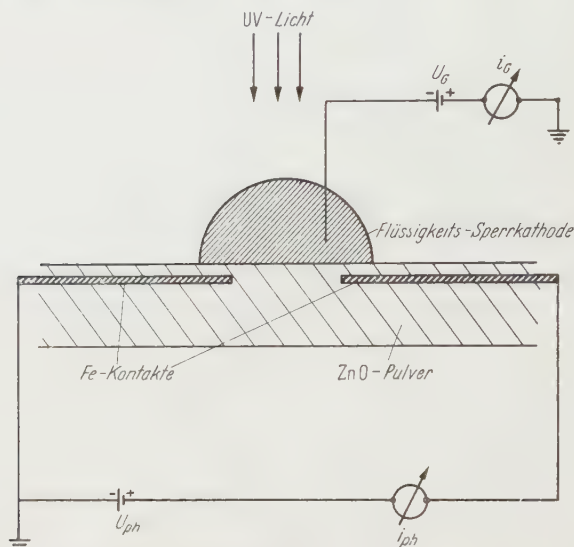


Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung zur Messung des Feldeffekts in ZnO-Pulver. Zwischen den Fe-Kontakten fließt ein ohmscher Photostrom i_{ph} . Bei Anlegen der Gitterspannung U_G wird i_{ph} durch das über einen Flüssigkeits-Sperrkontakt wirkende Querfeld reduziert

Leitungsband des ZnO übergehen könnten. Die Photoleitung zwischen den ohmschen Kontakten entlang der Sperrkathode wurde angeregt durch ultraviolettes Licht (entsprechend dem Bandabstand von 3,2 eV des ZnO), eingestrahlt durch die Sperrkathode.

Die Anordnung entspricht genau der eines Unipolartransistors, wobei mittels des Lichtes das ZnO an der Sperrkontaktfläche von einem Isolator in einen Halbleiter umgewandelt wird. Dadurch wird der Strom entlang der Sperrkathode geführt und eine maximale Modulation der Strombahn bei Einschalten des Querfeldes erreicht.

b) **Meßergebnisse.** Der Photostrom i_{ph} hängt sowohl von der „Drift“-Photospannung U_{ph} als auch von der „Gitter“-Spannung U_G ab, wobei

* Die Polung des Photostroms i_{ph} ist so gewählt, daß der Rückstrom durch den Sperrkontakt sich zu i_{ph} addiert, so daß keine Feldeffektreduktion von i_{ph} durch den Rückstrom i_G vorgetäuscht werden kann.

die Abhängigkeit von U_{ph} alleine diejenige eines sekundären Photostroms mit ohmschen Elektroden ist.

Fig. 2 zeigt den Photostrom in Abhängigkeit von U_{ph} mit der das Querfeld bildenden Spannung U_G als Parameter. Für kleinere U_{ph} steigt

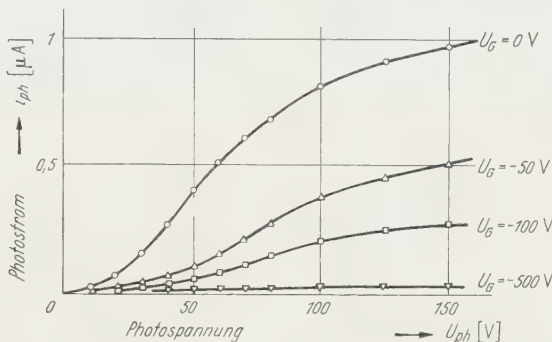


Fig. 2. Photostrom i_{ph} als Funktion der Photospannung U_{ph} bei verschiedenen Gitterspannungen U_G

der Photostrom stärker als linear an. Dieses Verhalten, das man häufig bei pulverförmigen Photoleitern antrifft, die in ein Bindemittel eingebettet sind, erklärt sich daraus, daß die ZnO-Körner bei Belichtung besser leiten als das Bindemittel und daher die Spannung hauptsächlich zwischen den Körnern abfällt, wo Tunnelleitung ein nicht-ohmsches Verhalten bedingt.

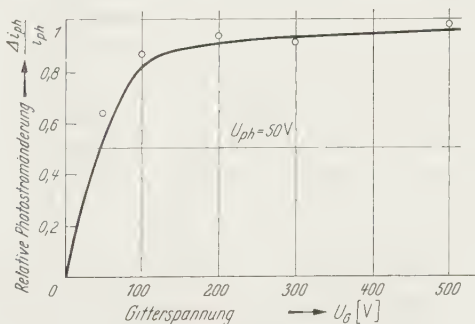


Fig. 3. Relative Reduktion des Photostroms i_{ph} bei konstanter Photospannung U_{ph} als Funktion der Gitterspannung U_G . \circ Meßwerte; — mit Gl. (3) berechnete Kurve

Mit steigendem U_{ph} bildet sich bei geerdeten Kathoden des Photo- und Gitterstromkreises eine Verarmungsrandschicht zwischen der Sperrkathode und der Anode aus. Die Strombahn wird eingengt, und der Photostrom zeigt Sättigungstendenz. Sobald die Sperrkathode eine negative Vorspannung erhält, tritt die Sättigung schon bei kleinerer Photospannung auf und der Sättigungsstrom nimmt ab.

In Fig. 3 ist die relative Abnahme des Photostroms bei konstanter Photospannung in Abhängigkeit von der Stärke des Querfeldes dargestellt.

Um die Zeitkonstante des Auf- und Abbaus der Verarmungsrandschicht zu bestimmen, wurde die Modulation des Photostroms durch ein über die Sperrelektrode angelegtes Wechselfeld beobachtet. Die Wechselfeldspannung an der Sperrkathode oszilliert hierbei zwischen -50 und 0 V. In Fig. 4 ist das Verhältnis der Änderung des Photostroms i_{ph} bei Wechselfeldspannung zu der bei Gleichspannung in Abhängigkeit von der Frequenz des Wechselfeldes gezeigt. Die Bildung der Randschicht folgt der angelegten Gitterwechselspannung bis zu einer Frequenz von ungefähr 10 Hz.

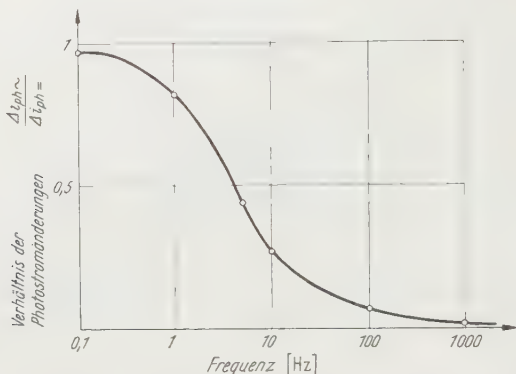


Fig. 4. Reduktion des Photostroms i_{ph} bei angelegter Gitterwechselspannung als Funktion der Frequenz der Spannung. Die Werte sind auf die Reduktion bei Gleichspannung bezogen

c) **Auswertung der Meßergebnisse.** Gl. (3) gibt die relative Reduktion des Photostromes unter dem Einfluß der Gitterspannung U_G , wie sie in Fig. 3 dargestellt ist. Für die Laufzeit $T_r = \frac{d^2}{\mu U_G}$ der Elektronen zur Anode unter dem Einfluß des Querfeldes wurde hierbei der Laufweg d gleich dem Abstand der ohmschen Fe-Kathode von der Anode und die Beweglichkeit μ zu $1 \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{sec}}$ [4] angenommen. Als freier Parameter ist noch die Rekombinationslebensdauer τ_l verfügbar. Die ausgezogene Kurve in Fig. 3, die mittels der Gl. (3) berechnet wurde, ergibt einen Wert $\tau_l = 10^{-5}$ sec. Dieser Wert entspricht Lebensdauerbestimmungen aus der Größe der sekundären Photoströme in diesen ZnO-Schichten.

Die Wechselfeldspannungsmessungen des Feldeffekts bei einer angelegten Gitterspannung $U_G = 50$ V zeigten, daß für den Auf- bzw. Abbau der Randschicht $0,1$ sec benötigt werden. Mit Gl. (4) läßt sich hieraus die Haftstellenkonzentration bestimmen. Die in Gl. (4) noch eingehende freie Elektronenkonzentration n läßt sich aus der Größe des nicht modulierten Photostroms i_{ph} bestimmen. Aus einer Photostromdichte von $2,5 \cdot 10^{-4}$ Amp/cm² bei 1 V Photospannung ergibt sich $n = 10^{13}/\text{cm}^3$. Das entspricht einer Lage der Quasi-Fermi-Kante der Elektronen von $0,3$ eV

unter dem Leitungsbandrand. Die Laufzeit T_r wird bei $U_G = 50$ V $T_r = 8 \cdot 10^{-6}$ sec. Hieraus ergibt sich nach (4) eine Haftstellenkonzentration von $4 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3 \cdot kT$, die 0,3 eV unter dem Leitungsband liegt. Dieser Wert stimmt mit Messungen der Haftstellenkonzentration aus der Abklingzeit der sekundären Photoströme überein*.

Herrn Dr. A. ROSE, Princeton, N.J., danke ich herzlich für zahlreiche Diskussionen und Ratschläge.

Literatur

[1] ROSE, A.: *Helv. phys. Acta* **29**, 199 (1956). — [2] ROSE, A.: *Phys. Rev.* **97**, 322 (1955). — [3] RUPPEL, W., H. J. GERRITSEN u. A. ROSE: *Helv. phys. Acta* **30**, 495 (1957). — [4] GERRITSEN, H. J., W. RUPPEL u. A. ROSE: *Helv. phys. Acta* **30**, 504 (1957).

* AMICK, J. A.: Unveröffentlichte Messungen.

From the Department of Physics, Indian Institute of Science, Bangalore-3

Ultraviolet bands of mercury bromide

By

V. G. KRISHNAMURTHY

With 1 figure in the text

(Eingegangen am 30. November 1957)

The ultraviolet bands of mercury bromide have been excited in uncondensed discharge and photographed with a quartz Littrow spectrograph. The class II system, lying between λ 2900 Å to 2700 Å, suggested by WIELAND as due to the triatomic molecule, has been studied in detail and ascribed to the diatomic molecule. The bands in the region λ 2900 Å to 2770 Å have been analysed into two systems which may form the two components of a $^2\Pi - ^2\Sigma$ electronic transition with a $^2\Pi$ interval equal to 969.4 cm^{-1} .

Another system most probably due to $^2\Sigma - ^2\Sigma$ has been observed in the region λ 2770 to 2720.

1. Introduction

The present investigation is in continuation of the author's work on the mercury chloride bands which have been recently analysed and the results were presented in this Journal¹. The first extensive work on the band spectrum of mercury bromide was done by WIELAND²⁻⁴. He divided the bands between λ 7000 and 2300 into three classes. The class I bands extending from λ 2670 to 2430 and degrading to the violet were ascribed to the diatomic molecule HgBr. WIELAND derived the following formula for $\text{Hg}^{202}\text{Br}^{81}$:

$$\nu = 38574.4 + 228.5u' - 186.25u'' - 0.950u'^2 + 0.975u''^2.$$

The class II bands lying between λ 2900 and 2700 and also degrading to the violet were ascribed to the triatomic molecule HgBr_2 on account of the complexity of the appearance of the bands. Most of the vibrational bands were resolved and WIELAND gave wavelength data for the first and other rotational members of these bands. But no analysis was given by him. The class III bands are diffuse and complex and occur in the longer wavelength region between λ 5000 and 3200. WIELAND gave a complete vibrational analysis only for the class I² and class III⁴ systems.

¹ KRISHNAMURTHY, V. G.: Ultraviolet bands of mercury chloride. *Z. Physik* **150**, 287 (1958).

² WIELAND, K.: *Helv. phys. Acta* **2**, 46, 77 (1929).

³ WIELAND, K.: *Z. Physik* **77**, 157 (1932).

⁴ WIELAND, K.: *Helv. phys. Acta* **12**, 295 (1939).

Later SASTRY⁵ studied class II bands and gave wavelength data for the first and second rotational members of most of the vibrational bands

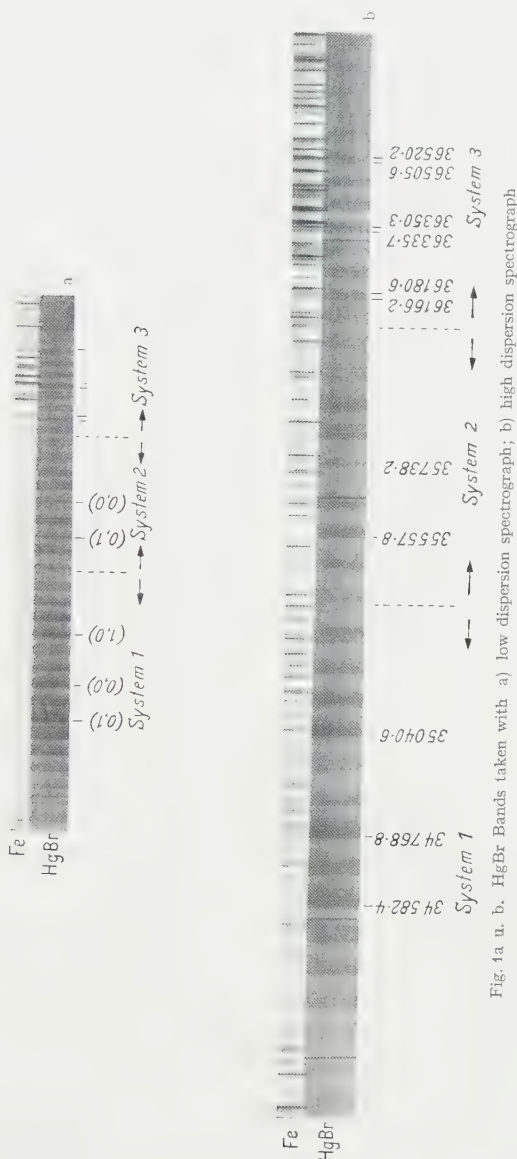


Fig. 1a u. b. HgBr Bands taken with a) low dispersion spectrograph; b) high dispersion spectrograph

and assigned these first two rotational bands as due to isotopic molecules. The assignment of these rotational lines as due to isotopic molecules is

⁵ SASTRY, M. G.: Proc. Nat. Inst. Sci. India **7**, 359 (1941).

incorrect. The vibrational constants obtained by SASTRY for the band heads of $\text{Hg}^{202}\text{Br}^{81}$ are

$$\begin{aligned}\omega'_e &= 459.0 & \kappa_e \omega'_e &= 3.6 \\ \omega''_e &= 372.3 & \kappa_e \omega''_e &= 3.8 \\ \nu_1 &= 34537.8 \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

The vibrational constants obtained by SASTRY for these bands do not show any level in common with the vibrational constants obtained by WIELAND for the farther ultraviolet system (class I) and there is no correlation between these two systems.

A reinvestigation of the band spectrum of mercury bromide was therefore called for and the results obtained are given below.

2. Experimental

The experimental arrangement and the method of excitation of the spectrum are essentially the same as those adopted in the case of mercury chloride bands¹. The discharge was intense blue and the bands could be excited much more easily than in the case of mercury chloride bands. Photographs were taken with a Hilger medium and Littrow spectrographs. The exposures extended from half to three hours. The plates were measured using a Hilger comparator and reduced to wavelengths using iron arc standards.

3. Results

The spectrum of the mercury bromide bands is reproduced in plate. The bands are violet degraded. The bands on the long wavelength side have somewhat sharper edges, getting diffuse and broad towards shorter wavelengths. Particularly in the lower wavelength region, the bands are very diffuse and several bands are headless.

Table 1 gives the wavenumbers and intensities of the bands obtained in the present investigation. Columns 3 and 4 give the system and the classification of the bands.

4. Discussion

In the present investigation, a fairly large number of new bands has been recorded in addition to those already recorded by WIELAND. A system appearing in transformer discharges and also in high frequency discharges cannot, in general, be due to a triatomic molecule because of the highly disruptive nature of these discharges. The bands are therefore assigned to diatomic molecule and are analysed as such in the present investigation. It has been found that the bands in the

longer wavelength region, λ 2930 to λ 2835, are simple and normal in appearance. The bands in the region λ 2900 to 2860 are very intense and the (0, 0) band may occur in this region. Several bands in this region are tried as (0, 0) bands and finally it is found that with 34768.8 cm^{-1} as the (0, 0) band, all the bands in this region upto λ 2835 could be satisfactorily assigned. But an unexpected difficulty arises when we

Table 1. *HgBr Bands*

Wave Number cm^{-1}	Intensity	System	Classification ($v' v''$)	Wave Number	Intensity	System	Classification ($v' v''$)
34126.7	3	1	1, 5	35835.6	4	2	4, 5
215.5	3	1	0, 3	879.3	3 <i>bd</i>	2	2, 2
307.1	4	1	1, 4	955.5	3 <i>bd</i>	2	3, 3
398.0	5	1	0, 2	990.4	3	2	1, 0
487.0	6	1	1, 3	36002.1	3	3	—
582.4	7	1	0, 1	029.3	3 <i>bd</i>	—	—
670.0	7	1	1, 2	106.1	3 δd	3	—
768.8	8	1	0, 0	119.8	3	3	—
857.3	6	1	1, 1	166.2	5	3	—
942.6	5	1	2, 2	180.6	5	3	—
35038.1	6	1	1, 0(P)	223.8	4	3	—
040.6	7	1	1, 0	238.3	4	3	—
120.6	6 <i>bd</i>	1	2, 1	277.7	3 <i>bd</i>	3	—
202.2	5	1	3, 2	292.2	3	3	—
280.4	5	1	4, 3	335.7	5	3	—
310.3	4 <i>bd</i>	1	2, 0	350.3	5	3	—
359.7	3 <i>bd</i>	1	5, 4	391.3	4	3	—
391.6	5	2	0, 2	405.9	4	3	—
444.3	2 <i>bd</i>	2	1, 3	451.0	2 <i>bd</i>	3	—
477.0	5	1	4, 2	465.6	2	3	—
557.8	6	2	0, 1	505.6	4	3	—
630.0	5	2	1, 2	520.2	4	3	—
708.9	3 <i>bd</i>	2	2, 3	560.3	3	3	—
738.2	6	2	0, 0	575.0	3	3	—
774.1	3 <i>bd</i>	2	3, 4	613.9	2 <i>bd</i>	3	—
809.9	6	2	1, 1	628.6	2	3	—

consider the bands in the region below λ 2835. The bands in the region λ 2835 to 2770 are very much crowded giving a complex appearance to the spectrum in this region. The analysis of the bands in this region presented considerable difficulty. All these bands could not be assigned as forming part of the above system. It has been found that the complexity of the bands in this region is due to superposition of another band system and all the bands in this region could be assigned only if most of these are considered as forming part of a second system with the (0, 0) band at 35738.2 cm^{-1} .

The band heads of these two systems are shown in diagonal arrays in Tables 2 and 3 respectively.

The following vibrational constants have been derived for these two band systems.

For the longer wavelength system

$$\nu = 34724.3 + 275.8u' - 186.1u'' - 2.1u'^2 + 0.6u''^2.$$

For the shorter wavelength system

$$\nu = 35702.6 + 254.3u' - 183.0u'' - 1.3u'^2 + 1.0u''^2.$$

Table 2. *HgBr Bands. System 1*

ν'	ν''				
	0	1	2	3	4
0	34768.8 271.8 35038.1 (<i>P</i>)	186.4 34582.4 274.9 183.3	184.4 34398.0 272.3 187.0	182.5 34215.5 271.5 183.3	179.9 34487.0 34307.1 180.4
1	35040.6 269.7	34857.3 263.3	34670.3 272.3		3412
2	35310.3	189.7 35120.6	178.0 34942.6 259.6		
3			35202.2		
4			35477.0	35280.4	
5					35359.7

Table 3. *HgBr Bands. System 2*

ν'	ν''				
	0	1	2	3	4
0	35738.2 252.4	180.4 35557.8 251.1	166.2 35391.6 238.4		
1	35990.4	180.5 35809.9	179.9 35630.0 249.3	185.7 35444.3 264.6	
2			170.4 35879.3	35708.9 246.6	
3				181.4 35955.5	35774.1
4					358

The lower state frequencies of these two systems are nearly equal and equal to the lower state frequency of the farther ultraviolet system occurring at λ 2665 to 2470. These two band systems may form the two components of a ${}^2\Pi - {}^2\Sigma$ electronic transition in which the ${}^2\Pi$ separation will be 969.4 cm^{-1} which compares well with the corresponding value 838.7 cm^{-1} obtained in the case of mercury chloride. On the other hand, if the first system and the farther ultraviolet system (λ 2665 to 2470) form the two components of a ${}^2\Pi - {}^2\Sigma$ transition, the ${}^2\Pi$ interval will be 3827.7 cm^{-1} .

The bands from λ 2792 to 2770 are weak, broad and diffuse. The appearance and intensity of the bands suddenly change from λ 2764 onwards towards the shorter wavelengths. In the region λ 2770 to 2725, three pairs of intense bands occur at

	169.5		169.9	
ν	36166.2	36335.7	36505.6	cm ⁻¹
	14.4	14.6	14.6	
	36180.6	36350.3	36520.2	

The separations of these three pairs are equal, being 14.5 cm⁻¹ and the intervals between these groups are nearly 170 cm⁻¹. Several other pairs

Table 4. *HgBr Bands. System 3*

169.9	169.5	164.1		
5505.6	36335.7	36166.2	36002.1	
14.6	14.6	14.4		
5520.2	36350.3	36180.6		
	224.6	225.1	221.7	
	169.0	167.5		
	36560.3	36391.3	36223.8	
	14.7	14.6	14.5	
	36575.0	36405.9	36238.3	
		222.6	227.2	
		162.9	173.3	171.6
		36613.9	36451.0	36277.7
		14.7	14.6	14.5
		36628.6	36465.6	36292.2
				36106.1
				13.7
				36119.8

of bands with almost the same separation occur in this region. These bands cannot form part of the second system analysed above, nor can they form part of the farther ultraviolet system at λ 2665 to 2470. The two members of the several pairs of these bands are almost equal in intensity and the separations of the members of each pair are almost constant. The two members of these pairs cannot be due to isotopic molecules for if they are so, the separations will not be constant, as is in the present case but will vary from pair to pair. These bands appear unique and the disposition and intensities of these bands show that these form a different system altogether.

The band heads of this system are shown in diagonal array in Table 4.

The vibrational frequencies of the lower and upper states of this system are about 171 cm⁻¹ and 225 cm⁻¹ respectively.

The electronic transition involved in these bands is most probably $^2\Sigma - ^2\Sigma$. The occurrence of a $^2\Sigma - ^2\Sigma$ transition of almost the same energy as the $^2\Pi - ^2\Sigma$ transition is expected in this region from theoretical considerations. But it has not been definitely established, so far, in any of the halides of zinc, cadmium or mercury. If the assignment of the present bands as due to $^2\Sigma - ^2\Sigma$ is correct, the band systems due to similar

transition must occur in the halides of other molecules also. Experiments in this direction are in progress.

5. Isotope effect

Bromine has two isotopes Br^{79} and Br^{81} which have an abundance ratio 1:1. The isotopic displacement for a vibrational band (v', v'') is given by

$$\nu_v^i - \nu_v = (\rho - 1) \{ \omega_e' u' - \omega_e'' u'' \}$$

where ν_v^i refers to $\text{Hg}^{202}\text{Br}^{81}$ and ν_v to $\text{Hg}^{202}\text{Br}^{79}$. The two isotopic heads must be of equal intensity. The isotopic factor $(\rho - 1)$ comes out to be -0.0089 and using this value, the isotopic separations for (2, 0), (2, 1) and (3, 2) bands in the first system are 5.2, 3.9, and 4.7 cm^{-1} respectively. As the isotopic separations are very small and further as most of the vibrational bands are resolved into rotational structure and some are diffuse, it has become difficult to observe the isotope effect clearly.

The author wishes to express his grateful thanks to Professor R. S. KRISHNAN for his kind interest and encouragement during the progress of the work. He is grateful to the Government of India, Ministry of Education for the award of National Research Fellowship.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Würzburg

Untersuchung der Energieverteilung rückdiffundierter Elektronen an dünnen Metallschichten *

Von

H. KULENKAMPPF und K. RÜTTIGER

Mit 11 Figuren im Text

(Eingegangen am 3. Mai 1958)

In Fortführung früherer Untersuchungen über die Rückdiffusion von Elektronen an dicken Schichten wurde jetzt die Energieverteilung rückdiffundierter Elektronen an dünnen Gold-, Nickel- und Aluminiumschichten ($0,1$ bis $0,6 \text{ mg/cm}^2$) bei einer Primärenergie der Elektronen von 25 kV bestimmt; die Elektronen trafen senkrecht auf die Streufolie auf. Wie früher wurde die Lenardsche Gegenfeldmethode benutzt, sie wurde jedoch dadurch verbessert, daß der Gegenspannung eine kleine Wechsellspannung überlagert und die Wechselstromkomponente des Auffängerstromes mit einem Resonanzverstärker verstärkt wurde. Man erhält auf diese Weise unmittelbar die Kurven der Energieverteilung der rückdiffundierten Elektronen. Diese zeigen einen kontinuierlichen Verlauf, der sich von der vollen Primärenergie bis zu sehr kleinen Energien erstreckt. Mit abnehmender Schichtdicke nimmt die Anzahl der mit großen Energieverlusten rückdiffundierten Elektronen ab, die Menge der schnellsten ändert sich nicht. Das Maximum der Kurven wird dadurch bei kleineren Schichtdicken stärker ausgeprägt und verschiebt sich bei Aluminium und Nickel nach größeren Energien; bei Gold bleibt in dem untersuchten Bereich seine Lage unabhängig von der Schichtdicke erhalten.

Einleitung

In zwei vorangehenden Arbeiten¹ (im folgenden als I und II bezeichnet) wurde über Untersuchungen der Energieverteilung rückdiffundierter Elektronen berichtet. In (I) war die Energieverteilung der insgesamt in einem Halbraum austretenden Elektronen bestimmt worden, in (II) die Verteilung von Elektronen, die unter festen Winkeln von 57° , 117° bzw. 137° aus massiven Antikathoden aus verschiedenen Materialien wieder austreten. Wir haben nunmehr diese Untersuchungen weiter ausgedehnt und die Rückdiffusion an dünnen Schichten unterhalb der Lenardschen „Rückdiffusionsdicke“ gemessen. Wie in den beiden vorangehenden Arbeiten wurde zur Bestimmung der Energieverteilung wieder die Lenardsche Gegenfeldmethode verwendet. Bei dieser erhält man zunächst nur integrale Verteilungskurven, aus denen die gesuchte Energieverteilung erst durch graphische Differentiation bestimmt werden kann.

* Gekürzte Würzburger Dissertation (K. RÜTTIGER, 1956).

¹ KULENKAMPPF, H., u. W. SPYRA: Z. Physik **137**, 416 (1954). — KULENKAMPPF, H., u. K. RÜTTIGER: Z. Physik **137**, 426 (1954).

Da dieses Verfahren umständlich und auch mit gewissen Fehlern behaftet ist, haben wir jetzt die Meßmethode dadurch verbessert, daß der jeweiligen Gegenspannung eine kleine Wechselspannung überlagert wurde². Der Strom zur Meßelektrode erhält dadurch eine Wechselstromkomponente, die geeignet verstärkt wird und deren Amplitude bei nicht zu großer Modulation der Gegenspannung der gesuchten Energieverteilung proportional ist. Diese Methode ergibt zugleich auch eine größere Empfindlichkeit, die jetzt erforderlichlich war, weil die dünnen

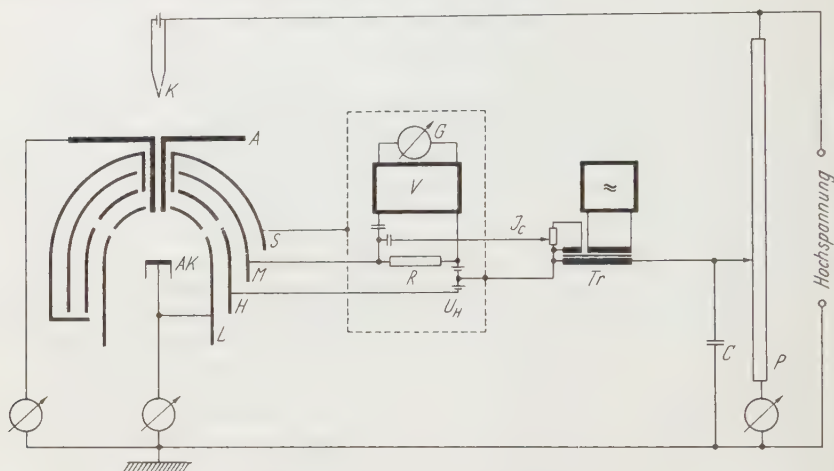


Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung mit Prinzipschaltbild

Folien nur mit geringer Primärstromstärke belastet werden können. Untersuchungen wurden an den drei Elementen Al, Ni und Au durchgeführt, und zwar jeweils unter den beiden Winkeln 117° und 137° gegen die Einfallsrichtung der Primärelektronen. Da bei den früheren Untersuchungen keine merkliche Abhängigkeit von der Primärenergie innerhalb unseres Bereiches festgestellt werden konnte, wurden die jetzigen Messungen auf eine Primärenergie von 25 keV beschränkt.

Meßanordnung

Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen die gleiche wie in (I) und (II) und hier nur schematisch in Fig. 1 dargestellt. Die von der Glühkathode K emittierten Elektronen treffen nach Durchlaufen der zwischen K und A liegenden Beschleunigungsspannung auf die als Antikathode dienende Folie AK . Um diese herum sind konzentrisch vier halbkugelförmige Elektroden angeordnet. Die innerste Elektrode L ist mit einem zonenförmigen Lochkranz versehen und ermöglicht es dadurch,

² Vgl. eine ähnliche Anordnung bei P. VETTERLEIN: Ann. Physik **35**, 251 (1939).

an AK rückdiffundierte Elektronen mit definiertem Ablenkwinkel auszusondern. Die zweite Elektrode H besitzt die gleiche Lochanordnung, so daß die Elektronen zur Meßelektrode M gelangen und über R , Tr und P abfließen können. Zum Schutz gegen gestreute Elektronen ist M von einer vierten Elektrode S umgeben. An den drei Elektroden S , M , H liegt die Gegenspannung, welche an dem Hochspannungsteiler P abgegriffen wird und in Stufen von $1/200$ der angelegten Primärspannung variiert werden kann.

Mittels des Transformators Tr wird nun der Gegenspannung die eingangs erwähnte Wechselspannung überlagert. Damit kapazitive Ströme nicht zu groß werden, muß die Frequenz dieser Wechselspannung niedrig sein; außerdem soll sie kein einfaches Vielfaches der Netzfrequenz (50 Hz) betragen. Es wurde deshalb eine Frequenz von 512 Hz gewählt, die von einem Stimmgabelgenerator geliefert wurde. Die über den Widerstand R ($2\text{ M}\Omega$) abfließende Wechselstromkomponente wird in einem dreistufigen Resonanzverstärker V verstärkt und nach Gleichrichtung mit dem Spiegelgalvanometer G gemessen. Die Verwendung eines Resonanzverstärkers ist nötig, damit Störspannungen einer anderen Frequenz, insbesondere die geringe Welligkeit der Hochspannung, die Messung nicht beeinflussen. Günstig wirkt sich auch der geringe Rauschpegel eines solchen Verstärkers aus. Schließlich kann dabei die Amplitude der überlagerten Wechselspannung ohne fälschenden Einfluß auf das Energiespektrum ziemlich groß gewählt und dadurch die Stärke der Meßströme gesteigert werden. Man sieht dies leicht, wenn man den zeitlichen Verlauf des von der Meßelektrode abfließenden Stromes in eine Taylorsche Reihe entwickelt und beachtet, daß der Resonanzverstärker eine Fourier-Zerlegung vornimmt und nur die Grundschwingung verstärkt. Bei den Messungen betrug die Höhe der überlagerten Wechselspannung $67,5 V_{\text{eff}}$.

Wie in (I) und (II) bereits näher dargelegt wurde, ist der Einbau der Hilfselektrode H , welche gegenüber M eine negative Vorspannung U_H von 360 V besitzt, nötig, um ein Abwandern von langsamen Sekundärelektronen von der Meßelektrode zu verhindern. Dadurch wird jedoch der Meßelektrode eine Potentialschwelle vorgelagert, welche von den rückdiffundierten Elektronen zusätzlich überwunden werden muß. Wie in Fig. 1 angedeutet, wurde nun nur $1/3$ dieser Vorspannung der Hilfselektrode H , $2/3$ dagegen der Meßelektrode M zugeführt. Eine Abschätzung der Feldverhältnisse zeigt, daß dadurch die wirksame Gegenspannung gegenüber der am Potentiometer abgegriffenen Spannung bei großen bzw. kleinen Gegenfeldern um etwa 120 V zu klein bzw. zu groß ausfällt. Der dadurch bewirkte Fehler beträgt in jedem Fall weniger als 0,5 % der Primärspannung und kann unberücksichtigt bleiben.

Bei der beschriebenen Versuchsanordnung schwankt das Potential an der Meßelektrode M im Rhythmus der überlagerten Wechselspannung. Infolge der Kapazität zwischen M und L fließt also ein kapazitiver Strom zur Erde ab, der ebenfalls an dem Widerstand R einen Spannungsabfall erzeugt und durch das Galvanometer mitgemessen würde. Durch die in Fig. 1 gezeigte Schaltung der Elektroden S und H , welche die Meßelektrode abschirmend umgeben, ist dieser fälschende Strom bereits klein gehalten. Der verbleibende kapazitive Strom wird durch eine zur angelegten Wechselspannung um 180° phasenverschobene Spannung kompensiert. Diese wird einer niederohmigen Wicklung des Transformators Tr entnommen und kann durch eine Potentiometeranordnung mit Phasenschieber reguliert werden.

Zur Herstellung der dünnen Folien wurde, soweit ihre Dicke $0,2\mu$ überstieg, ein von E. FENNER³ angegebenes Verfahren verwendet. Auf eine von Fettspuren gut gereinigte Glasplatte wurde im Vakuum zunächst eine dünne Kochsalzschicht (etwa 500 \AA) und anschließend die gewünschte Metallschicht aufgedampft. Durch vorsichtiges Eintauchen in Wasser konnten die Folien von ihrer Unterlage getrennt und zur Wägung auf leichte, mit einer dünnen Pioloformfolie überzogene Drahrähmchen aufgebracht werden. Die Foliendicke ließ sich dann auf der zur Verfügung stehenden Mikrowaage auf $\pm 5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ bestimmen. Aluminiumschichten erwiesen sich genügend stabil um nach der Wägung durch abermaliges Eintauchen in Wasser von ihrer Unterlage befreit und freitragend auf die Antikathodenträger aufgespannt zu werden. Gold- und Nickelschichten mußten dagegen samt Unterlage (15 bis $18 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pioloform bzw. $45 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Aluminiumoxyd) übertragen werden. Folien dünner als $0,2 \mu$ wurden direkt auf die Pioloformunterlage aufgedampft, da sie sich nach dem genannten Verfahren nicht mehr herstellen ließen. Die Al-Folien konnten mit Primärstromstärken von 5 bis $10 \mu\text{A}$, die Au- und Ni-Folien nur mit maximal $2 \mu\text{A}$ belastet werden.

Um eine Aussage über den Einfluß der Trägerfolie auf die Meßergebnisse zu gewinnen, wurde eine Ni-Schicht von $160 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ zunächst mit einfacher, sodann mit doppelter Pioloform-Unterlage als Antikathode verwendet. Nur bei mittleren Werten der Gegenspannung ergaben sich im letzteren Falle etwas größere Werte, doch lag die Abweichung noch innerhalb der auch sonst an einer Folie beobachteten Streubreite. Eine weitere Abschätzung mittels der an Al-Schichten erhaltenen Ergebnisse zeigte ebenfalls den geringen Einfluß der Unterlagen.

Messungen und Ergebnisse

Zur Überprüfung der Apparatur wurden zunächst Messungen an massiven Antikathoden (Al, Cu, Pt) durchgeführt und mit den

³ FENNER, E.: Z. techn. Phys. **20**, 295 (1939).

Ergebnissen verglichen, welche in (II) mit der einfachen Gegenfeldmethode erhalten worden waren. Hierbei zeigte sich eine befriedigende

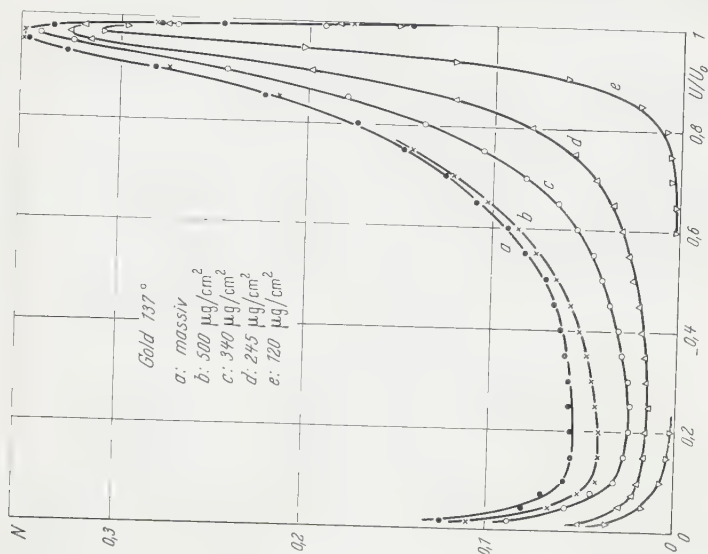


Fig. 3. Energieverteilungskurven der rückdiffundierten Elektronen.
 $U_0 = 25 \text{ kV}$, Gold 137

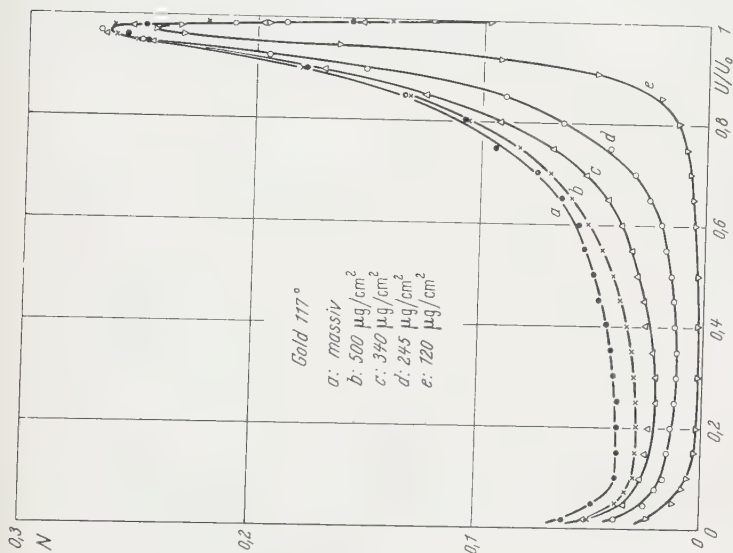


Fig. 2. Energieverteilungskurven der rückdiffundierten Elektronen.
 $U_0 = 25 \text{ kV}$, Gold 177

Übereinstimmung. Lediglich in Bereichen, in denen sich die Verteilungskurven stark mit der Energie ändern, z.B. in der Nähe des Maximums bei Pt, ergaben sich etwas größere Abweichungen, die jedoch noch innerhalb der Fehlergrenzen beider Methoden lagen.

Die weiteren Messungen erfolgten so, daß nach jedem erneuten Zusammensetzen des Meßsystems zunächst das Energiespektrum der rückdiffun-

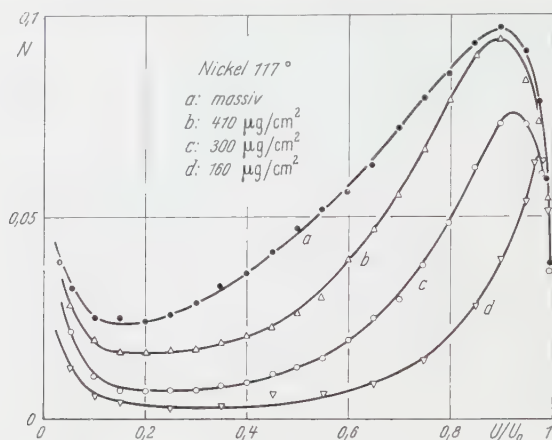


Fig. 4. Energieverteilungskurven der rückdiffundierten Elektronen. $U_0 = 25 \text{ kV}$. Nickel 117°

dierten Elektronen an einer massiven Schicht bestimmt wurde. Auf dieses Spektrum wurden dann die an den dünnen Folien gemessenen Kurven normiert; dadurch waren Justierfehler ausgeschieden. Trotzdem ergaben sich

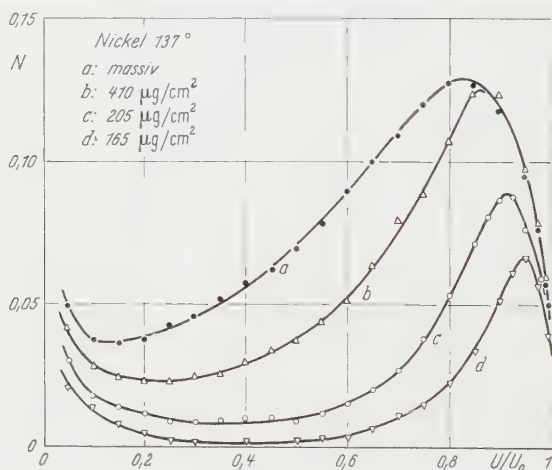


Fig. 5. Energieverteilungskurven der rückdiffundierten Elektronen. $U_0 = 25 \text{ kV}$. Nickel 137°

bei wiederholten Messungen an der gleichen Folie Abweichungen bis zu 5%, wobei jedoch die Form der Kurven und die jeweilige Lage des Maximums erhalten blieben. Bei Verwendung verschiedener Folien gleicher Dicke wurden größere Abweichungen erhalten. Sie konnten in Energiebereichen, in denen die Anzahl der rückdiffundierten Elektronen klein ist

und außerdem stark von der Schichtdicke abhängt, bis zu 20% betragen. Neben der erwähnten Ungenauigkeit in der Bestimmung der Schicht-

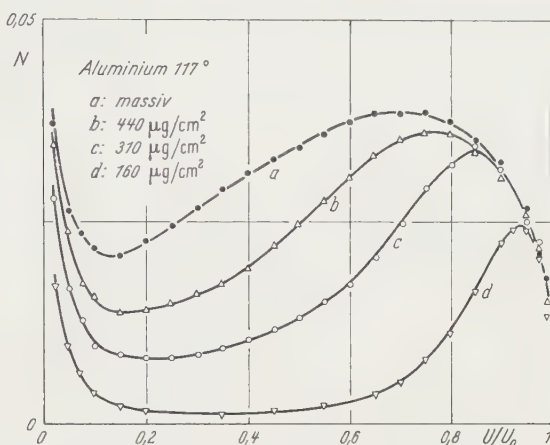


Fig. 6. Energieverteilungskurven der rückdiffundierten Elektronen. $U_0 = 25$ kV. Aluminium 117°

dicken werden diese Abweichungen wahrscheinlich in der Hauptsache durch ungleiche Oberflächenbeschaffenheit der Folien verursacht.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Fig. 2—7 zusammengestellt. Als Abszisse ist wie bei den früher mitgeteilten Ergebnissen das Verhältnis Gegenspannung zu Primärspannung aufgetragen. Die Ordinate

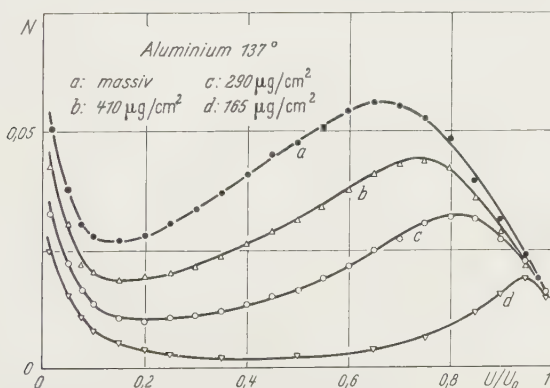


Fig. 7. Energieverteilungskurven der rückdiffundierten Elektronen. $U_0 = 25$ kV. Aluminium 137°

ist ebenfalls wieder so gewählt, daß $N \cdot \frac{\Delta U}{U_0}$ die auf die Raumwinkel-einheit normierte Wahrscheinlichkeit angibt, daß ein Elektron die Folie mit einer Energie zwischen eU und $e(U + \Delta U)$ unter der jeweils betrachteten Streurichtung wieder verläßt.

Allgemein zeigen die an den Folien erhaltenen Spektren einen ähnlichen charakteristischen Verlauf wie die an massivem Material gemessenen. Bei kleinen Energien beginnend fallen sie zunächst steil ab, steigen sodann mit wachsender Energie mehr und mehr an und erreichen bei hohen Energien ein Maximum, dessen Lage und Größe vom Streumaterial, der Schichtdicke und dem Ablenkwinkel abhängen. Nach Überschreiten des Maximums fallen sie abermals steil ab und endigen bei $U = U_0$ mit einem endlichen Wert. Mit abnehmender Schichtdicke wird die Anzahl der langsamen und mittelschnellen Elektronen geringer, die Menge der schnellsten Elektronen ändert sich dagegen nur wenig. Das Maximum der Spektren wird dabei steiler und verschiebt sich bei Aluminium und Nickel nach höheren Energiewerten. Bei den an Au-Folien gemessenen Kurven ist ein Wandern des Maximums nicht feststellbar.

Die Energiespektren der dünnsten untersuchten Schichten lassen bei allen drei untersuchten Metallen eine deutliche Aufteilung der emittierten Elektronen in zwei Komponenten erkennen. Nur der energiereiche Anteil ist den Rückdiffusionselektronen zuzuordnen, der energiearme wird dagegen von Sekundärelektronen gebildet. Wie die Kurven zeigen, besitzen die meisten Sekundärelektronen nur sehr geringe Energie, doch erstreckt sich noch ein schwacher Ausläufer bis etwa zur halben Primärenergie. Bei größeren Schichtdicken treten in zunehmendem Maße auch Rückdiffusionselektronen mit großen Energieverlusten auf und die beiden Gruppen gehen mehr und mehr ineinander über; eine Trennung beider ist dann nicht mehr möglich. Lediglich der steile Anstieg bei kleinen Energien kann mit Sicherheit den Sekundärelektronen zugeordnet werden. Zur Bestimmung des mittleren Energieverlustes der rückdiffundierten Elektronen sowie zur Ermittlung ihrer Gesamtzahl durch Integration über die Verteilungskurven wurden die gemessenen Kurven in Anlehnung an das in (II) benutzte Verfahren bis $U=0$ extrapoliert.

Als Beispiel für die Abhängigkeit des Energieverlustes von der Schichtdicke sind in Fig. 8 die Ergebnisse für den Ablenkwinkel 117° dargestellt, und zwar einmal für den mittleren Energieverlust $(\Delta E/E)_m$ (lineares Mittel des Energieverlustes der einzelnen Elektronen) und sodann für den wahrscheinlichsten Energieverlust $(\Delta E/E)_w$ (Lage des Maximums). Für den Ablenkwinkel 137° ergaben sich ganz ähnliche Verhältnisse. Wie man sieht, steigt bei allen drei Elementen der mittlere Energieverlust zunächst fast linear an und nähert sich dann asymptotisch dem an einer massiven Schicht gemessenen Wert (an der rechten Seite der Fig. 8 durch waagerechte Striche markiert). Der wahrscheinlichste Energieverlust zeigt dagegen eine auffallend stärkere Abhängigkeit vom Element.

Durch Integration der Spektren ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron ohne Berücksichtigung seiner kinetischen Energie die Streufolie unter dem betreffenden Ablenkwinkel wieder verläßt. In

Fig. 9 ist das Ergebnis der Integration als Funktion der Schichtdicke dargestellt. Dabei wurde als Ordinate das Verhältnis der aus der dünnen zu der aus der massiven Schicht rückdiffundierten Elektronen auf-

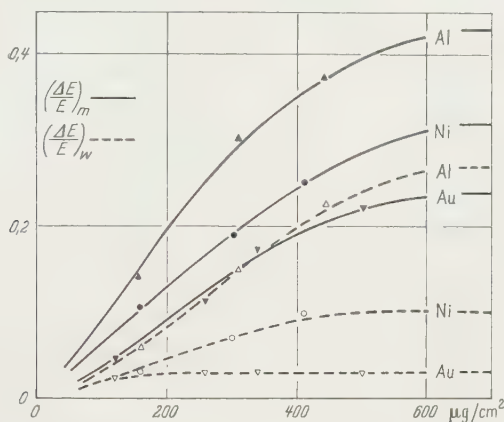


Fig. 8. Mittlerer und wahrscheinlichster relativer Energieverlust in Abhängigkeit von der Schichtdicke

getragen. In dieser Darstellung liegen die bei den beiden Ablenkswinkeln erhaltenen Werte nahezu auf einer Kurve. Außerdem unterscheiden sich die für die drei Metalle erhaltenen Kurven nicht stark. Mit wachsender Schichtdicke steigen sie zunächst konkav gekrümmt an, biegen jedoch

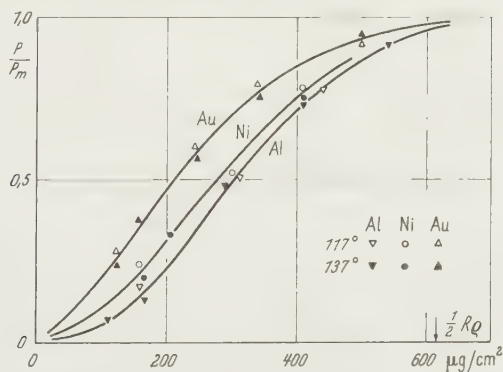


Fig. 9. Verhältnis der aus einer dünnen Schicht zu den aus einer dicken Schicht rückdiffundierten Elektronen in Abhängigkeit von der Schichtdicke

bald um und nähern sich allmählich flacher verlaufend bei einer Schichtdicke von etwa $600 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, welche etwa der halben praktischen Reichweite der Elektronen entspricht, dem Wert 1. Bei Gold ist die anfängliche Krümmung nur schwach angedeutet und die relative Anzahl der rückdiffundierten Elektronen ist bei gleicher Schichtdicke größer als bei Nickel und Aluminium.

Diskussion

Soweit die unter den beiden Ablenkswinkeln erhaltenen Energiespektren eine Winkelabhängigkeit erkennen lassen, liegt sie in dem Sinne, daß bei gleicher Schichtdicke dem größeren Ablenkswinkel ein größerer wahrscheinlicher Energieverlust zuzuordnen ist. Mit abnehmender Schichtdicke wird der Unterschied geringer. In Abhängigkeit vom Streumaterial ergeben sich bei gleicher Massendicke der Folien ähnliche Verhältnisse wie bei den Energiespektren massiver Antikathoden. Das Maximum ist um so stärker ausgeprägt und liegt bei um so größeren Energiewerten, je größer die Ordnungszahl der untersuchten Metallschicht ist.

In Abhängigkeit von der Schichtdicke zeigt sich, daß bei Gold bereits von $120 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ an die Lage und Höhe des Maximums mit dem der massiven Schicht übereinstimmt. Bei Nickel ist hierzu eine Schichtdicke von etwa $400 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ erforderlich, während bei Aluminium eine Schicht von $440 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ noch ein deutlich gegenüber der massiven Schicht verschobenes Maximum aufweist. Dieser Befund ist dem Sinne nach in Übereinstimmung mit der Überlegung, daß nach der Theorie der Vielfachstreuung der im Mittel zur Umkehr nötige Weg proportional Z^{-2} sein sollte, die zur Ausbildung des Maximums erforderliche Massendicke also etwa proportional Z^{-1} sein müßte. Quantitativ ist dieser Zusammenhang allerdings nur grob erfüllt.

Ähnliche Messungen über die Rückdiffusion an dünnen Schichten sind bisher nur von P. B. WAGNER⁴ und K. GENTNER⁵ ausgeführt worden. Die Ergebnisse von WAGNER sind qualitativ in Übereinstimmung mit den von uns gemessenen Kurven, ein genauer Vergleich kann jedoch nicht durchgeführt werden, weil WAGNER seine Messungen nur bei einem Ablenkswinkel von 90° und Einfall der Primärelektronen unter 45° durchgeführt hat. Annähernd gleiche Versuchsbedingungen liegen dagegen bei den Messungen von GENTNER an Al vor ($U_0 = 25,6 \text{ kV}$, Einfallsrichtung senkrecht auf die Folie, Beobachtungsrichtung 105°), so daß seine Ergebnisse etwa den in Fig. 6 und 7 dargestellten Aluminiumspektren entsprechen. Sehr auffallend ist aber, daß GENTNER keine rückdiffundierten Elektronen mit größerer Energie als $0,8 U_0$ feststellt; entsprechend liegen auch bei ihm die Maxima bei kleineren Energiewerten. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch mit allen sonstigen Erfahrungen und auch mit einfachen Überlegungen über die Rückdiffusion; es dürfte deshalb wohl auf eine unbekannte Fehlerquelle zurückzuführen sein.

Von Interesse ist es, die Energieverteilung der rückdiffundierten Elektronen mit der Energieverteilung derjenigen Elektronen zu vergleichen, die in Vorwärtsrichtung durch entsprechende Schichten hindurchgehen. Ein unmittelbarer Vergleich ist allerdings wenig sinnvoll,

⁴ WAGNER, P. B.: Phys. Rev. **35**, 98 (1930).

⁵ GENTNER, K.: Ann. Phys. **31**, 417 (1938).

da die hindurchgehenden Elektronen im Gegensatz zu den rückdiffundierten erst dann wieder die Schicht verlassen können, wenn sie in ihr

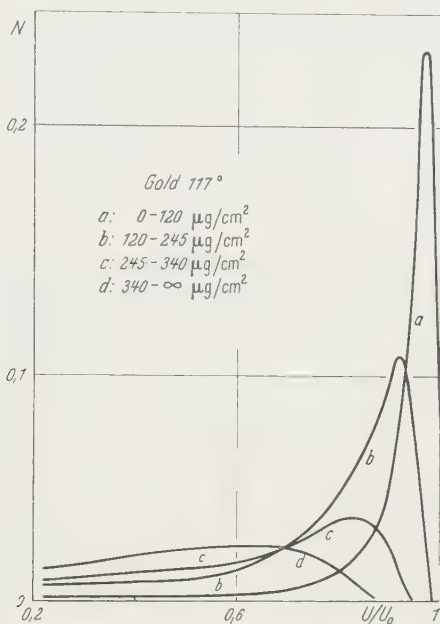


Fig. 10. Beitrag einzelner Schichtelemente zur Rückdiffusion. Gold 117°

mindestens eine Wegstrecke d — der Foliendicke zurückgelegt haben. Bildet man aber die Differenz zwischen je zwei benachbarten Kurven

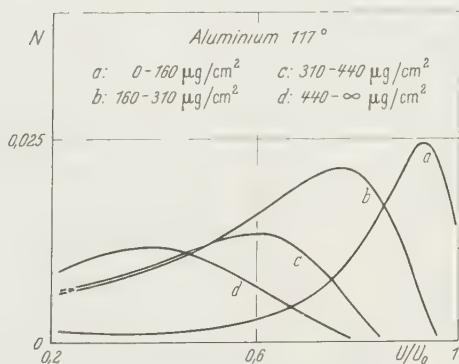


Fig. 11. Beitrag einzelner Schichtelemente zur Rückdiffusion. Aluminium 117°

der Fig. 2 7, so stellt diese gerade die Energieverteilung derjenigen Elektronen dar, welche die dünnere Schicht d_1 durchqueren, in der darauffolgenden Schicht der Dicke $d_2 - d_1$ umkehren und nach abermaligem

Durchqueren der Schicht d_1 als Rückdiffusionselektronen in Erscheinung treten. Einige Beispiele solcher Kurven sind in Fig. 10 und 11 dargestellt. In qualitativer Übereinstimmung mit Ergebnissen von TERRILL⁶ und KLEMPERER⁷ ergibt sich: Die Differenzkurven besitzen ein Maximum, welches mit zunehmender Schichtdicke nach kleineren Energiewerten wandert und dabei flacher wird. Der Verlauf der Energiespektren ist asymmetrisch, vom Maximum aus erfolgt der Abfall nach großen Energien hin steiler als nach kleinen. Die Energie der schnellsten hier auftretenden Elektronen ist geringer als die Primärenergie und nimmt mit wachsender Schichtdicke ab. Eine quantitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen über die Energieverluste hindurchtretender Elektronen kann dabei natürlich nicht erwartet werden, weil die Bedingungen im einzelnen unterschiedlich sind und weil überdies die bisherigen Messungen an hindurchtretenden Elektronen nur bei geringeren Schichtdicken ausgeführt worden sind. Immerhin ergibt sich für den wahrscheinlichsten Energieverlust (Lage der Maxima in Fig. 10 und 11) gute Übereinstimmung mit den nach dem Thomson-Whiddingtonschen Gesetz berechneten Werten, wenn man dabei die von TERRILL ermittelten Konstanten benutzt. Die älteren von WHIDDINGTON angegebenen Konstanten liefern um einen Faktor 2 bis 3 zu kleine Werte, was auf Unterschiede in der Bestimmung der Mittelwerte zurückgeführt werden kann.

⁶ TERRILL, H. M.: Phys. Rev. **22**, 101 (1923).

⁷ KLEMPERER, O.: Z. Physik **34**, 532 (1925).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Heidelberg

Die Winkelverteilung der Protonen beim direkten Kernphotoeffekt

Von

J. EICHLER und H. A. WEIDENMÜLLER

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 20. Mai 1958)

Die Winkelverteilung der Protonen, die durch direkte $E1$ -Absorption aus dem Schalenmodellzustand mit Bahndrehimpuls l emittiert werden, ist eine Überlagerung der Übergänge $l \rightarrow l+1$ und $l \rightarrow l-1$. Während die Winkelverteilung für die von COURANT diskutierten „reinen“ Übergänge $l \rightarrow l+1$ oder $l \rightarrow l-1$ nur von l abhängt, wird sie bei Überlagerung beider Übergänge auch von den Radialintegralen für Dipolabsorption bestimmt. Insbesondere ist der Interferenzterm zwischen beiden Übergängen nicht vernachlässigbar, sondern hat großen Einfluß auf die Winkelverteilung. Diese ist im allgemeinen anisotroper, als jedem der „reinen“ Übergänge entsprechen würde. Sie wird für p , d und f -Protonen in einem Kastenpotential numerisch untersucht. Ihre Abhängigkeit von den Parametern wird diskutiert. Die Größe von Quadrupolbeiträgen wird abgeschätzt. Es ergibt sich eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment und ein qualitatives Verständnis eines von OSOKINA und RATNER beobachteten Effekts.

Einleitung

Der unerwartet hohe (γ, p) -Wirkungsquerschnitt bei schweren Kernen ist von JENSEN [1] und COURANT [2] durch folgende Annahme gedeutet worden. Die absorbierten γ -Quanten bewirken die direkte Emission eines gebundenen Protons aus dem Zustand mit Bahndrehimpuls l ins Kontinuum ohne Bildung eines Zwischenzustandes. Auch die Energieverteilung der Photoprotonen bei leichten und mittelschweren Kernen deutet darauf hin, daß die schnellen Photoprotonen ihre Entstehung einem solchen direkten Prozeß verdanken. Für $E1$ -Absorption erhielt COURANT [2] nach diesem Modell Winkelverteilungen der Form $I(\vartheta) = a + b \sin^2 \vartheta$. Dabei hängen a und b bis auf gemeinsame Faktoren nur von l ab, und zwar ist für die Übergänge

$$\left. \begin{aligned} l \rightarrow l+1: \quad I(\vartheta) &= l + \frac{1}{2} (l+2) \sin^2 \vartheta \\ l \rightarrow l-1: \quad I(\vartheta) &= (l+1) + \frac{1}{2} (l-1) \sin^2 \vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Hier ist ϑ der Winkel zwischen dem Impuls des absorbierten γ -Quants \vec{k}_γ und dem Impuls des freigesetzten Protons \vec{k}_p .

In seiner Untersuchung hat COURANT [2] unberücksichtigt gelassen, daß die beiden in (1) betrachteten Übergänge interferieren, und daß der

Interferenzterm dann von wesentlichem Einfluß auf die Winkelverteilung ist, wenn die beiden Übergänge mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit stattfinden.

Die Experimente ergeben bei leichten und mittelschweren Kernen für die schnellen Photoprotonen* meist eine sehr starke Anisotropie, $b \gg a$. Eine Diskussion der gemessenen Winkelverteilung mit den Formeln (1) führt häufig zu dem Schluß, daß s -Protonen abgelöst wurden, was in der Regel dem Schalenmodell widerspricht.

Für eine richtige Interpretation der Experimente und eine Prüfung des Modells des direkten Photoeffekts ist es deshalb notwendig, den Einfluß des Interferenzterms auf die Winkelverteilung in diesem Modell zu studieren**. In §1 geben wir die allgemeine Formel für die Winkelverteilung*** und untersuchen insbesondere den Einfluß der Kopplung des emittierten Teilchens und des Pauli-Prinzips; in §2 spezialisieren wir die Formeln für ein Kastenpotential und diskutieren qualitativ Verhalten und Einfluß des Interferenzterms, in §3 bringen wir das Ergebnis der numerischen Rechnungen und in §4 die Diskussion der experimentellen Daten.

§ 1. Der differentielle Wirkungsquerschnitt

Der differentielle Wirkungsquerschnitt für den direkten Kernphotoeffekt an Protonen ist in Dipolnäherung (Quadrupolterme werden im Anhang diskutiert) im extremen Einteilchenmodell gegeben durch

$$\sigma(\vec{k}_p) = \frac{e'^2}{4\pi\hbar c} \cdot \frac{|\vec{k}_p| \cdot M \cdot \omega}{\hbar \cdot (2j_i + 1)} \sum_{m_i, \mu} \left| \int d\tau \Psi_i^{*\mu}(\mathbf{r}, s) (e \mathbf{r}) \Psi_i^{m_i}(\mathbf{r}, s) \right|^2. \quad (2)$$

Polarisations-
richtungen

* Die Winkelverteilung der energiearmen Protonen hat in der Regel einen hohen isotropen Anteil und kann daher nicht durch einen direkten Prozeß erklärt werden. Eine Ausnahme bildet der Kern A^{40} , bei dem schon die langsamsten Photoprotonen eine reine $\sin^2\theta$ -Verteilung haben [GUDDEN, F. u. J. EICHLER: Z. Physik **150**, 436 (1958)]. Hier scheint ein direkter Effekt nicht ausgeschlossen, paßt aber kaum in das allgemeine Bild. Deshalb sollte man die zweite in der zitierten Arbeit diskutierte Möglichkeit bevorzugen: daß nämlich definierte 1⁺-Niveaus des Compoundkerns angeregt werden, deren Zerfall den Restkern stets in einem $s_{1/2}$ -Zustand zurückläßt. Legt man dennoch das Courantsche Modell zugrunde, so zeigt das Ergebnis der vorliegenden Arbeit, daß der Schluß von der Winkelverteilung auf die Ablösung eines s -Protons nicht zwingend ist.

** Dabei beschränken wir uns von vornherein auf die Emission von Protonen. Durch Umschreiben aller Formeln kann man leicht die entsprechenden Resultate für Neutronen gewinnen, die wegen des hohen Anteils statistisch emittierter Neutronen jedoch von geringem Interesse sind.

*** Für den Spezialfall $l=1$ ist der vollständige Ausdruck für die Winkelverteilung auch schon von J. SAWICKY [Nuclear Phys. **6**, 525 (1958)] angegeben worden.

Dabei sind $e' = \frac{eN}{A}$ die effektive Ladung des Protons, e der Polarisationsvektor des γ -Quants, $\hbar\omega$ seine Energie, M die Nukleonmasse, r und s Orts- und Spinkoordinaten des Protons.

$$\Psi_i^{m_i}(r, s) = \sum_m C(l, \frac{1}{2}, j_i; m, m_i - m) Y_l^m(r) \chi_{\frac{1}{2}}^{m_i - m}(s) \cdot g_{j, l}(r)$$

ist die normierte Einteilchenwellenfunktion des Anfangszustands mit dem Bahndrehimpuls l und dem Gesamtspin $j = l \pm \frac{1}{2}$, $g_{j, l}$ die normierte Radialfunktion, $\Psi_f^\mu(r, s)$ ist die Wellenfunktion des Endzustandes. Sie ist gegeben durch [3]

$$\Psi_f^\mu(r, s) = \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)} i^l Y_l^0(\vec{k}_p r) e^{-i\delta_l} F_l(kr) \chi_{\frac{1}{2}}^\mu(s) \quad (3)$$

mit

$$\lim_{r \rightarrow \infty} F_l(kr) = \cos \delta_l \cdot j_l(kr) - \sin \delta_l \cdot n_l(kr),$$

δ_l sind die Streuphasen für die elastische Streuung der Protonen am Endkern. Die Berechnung von (2) ergibt

$$\sigma(\vec{k}_p) = \frac{e'^2}{4\pi\hbar c} \cdot \frac{|\vec{k}_p| \cdot M \cdot \omega}{\hbar} \cdot \frac{4\pi}{(2l+1)^2} \left[l \cdot (l+1) (K_{l+1}^2 + K_{l-1}^2 + \right. \\ \left. + 2K_{l+1}K_{l-1} \cdot \cos(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})) + \sin^2 \vartheta \cdot \left(\frac{(l+1)(l+2)}{2} K_{l+1}^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{(l-1) \cdot l}{2} K_{l-1}^2 - 3 \cdot l \cdot (l+1) K_{l+1} \cdot K_{l-1} \cdot \cos(\delta_{l+1} - \delta_{l-1}) \right) \right] \quad (4)$$

Dabei ist

$$\left. \begin{aligned} K_{l+1} &= \int_0^\infty F_{l+1}(kr) g_{j, l}(r) r^3 dr \\ K_{l-1} &= \int_0^\infty F_{l-1}(kr) g_{j, l}(r) r^3 dr. \end{aligned} \right\} \quad (4a)$$

Wenn wir vom extremen Einteilchenmodell zu einem Schalenmodell ohne Konfigurationsmischungen, aber mit beliebiger Kopplung übergehen und ferner annehmen, daß die Streuung des Nukleons am Endkern so erfolgt, daß keine Spinbahn- oder Spin-Spin-Kräfte auftreten, bleibt die Winkelverteilung in (4) völlig ungeändert. Der Wirkungsquerschnitt ändert sich nur insoweit, als die rechte Seite von (4) mit Größen multipliziert wird, die von der Kopplung abhängen (den Quadraten der „coefficients of fractional parentage“, [4] bis [7]). Für den Fall, daß die Nukleonen aus abgeschlossenen Schalen stammen, ergeben sich „enhancement-factors“ [8]. Auf diese kommen wir in §4 zurück. Hier kommt es uns nur darauf an, zu betonen, daß die Form der Winkelverteilung von Austauscheffekten und der Art der Kopplung nicht abhängt [9]. Sie wird lediglich geändert, wenn die Wellenfunktion des Targetkerns

Mischungen verschiedener Bahndrehimpulse l enthält. Diese Konfigurationsmischungen bedingen dann eine Überlagerung der verschiedenen zugehörigen Winkelverteilungen mit entsprechenden Gewichten; die resultierende Winkelverteilung ist sehr unübersichtlich, und wir wollen auf die Diskussion dieses Falles verzichten.

§ 2. Einführung des Kastenpotentials

Zur weiteren Untersuchung der Winkelverteilung machen wir folgende Annahme: Wir beschreiben das Potential des Anfangszustands und das Streupotential des Endzustandes durch dasselbe Kastenpotential $V(r)$ der Tiefe W und der Reichweite R ohne Spinbahnkopplung. Diese Annahme ist wegen der nachgewiesenen Abhängigkeit [10] der Streupotentiale von der Energie (optisches Modell) nicht sehr realistisch, gibt aber einen Überblick über die Verhältnisse und ist, wie sich im Anschluß an (5) zeigen wird, allgemeingültiger, als es zunächst scheint. Außerdem vernachlässigen wir Coulomb-Effekte. Diese sollten im Bereich leichter und mittelschwerer Kerne nur Korrekturen zu der Winkelverteilung darstellen.

Unter dieser Voraussetzung kann man die Radialintegrale nach COURANT [2] umformen in

$$K_{l+1} = \frac{1}{M\omega^2} \cdot \int_0^\infty F_{l+1}(kr) \left(\frac{d}{dr} V(r) \right) \cdot g_{j,l}(r) r^2 dr = \frac{WR^2}{M\omega^2} F_{l+1}(kR) g_{j,l}(r) \quad (5)$$

und entsprechend für K_{l-1} . Der erste Teil von (5) ist allgemeingültig und zeigt, daß der Hauptbeitrag des Integrals von den Gebieten herührt, in denen sich das Potential stark ändert, der zweite Teil ist die durch die Einführung des Kastenpotentials bedingte Näherung. Für diese gilt, daß die Winkelverteilung nicht von der Wellenfunktion $g_{j,l}(r)$ des Anfangszustandes abhängt, die nur als gemeinsamer Faktor in den Wirkungsquerschnitt eingeht. Darum wollen wir die Größe WR^2 , von der allein die Winkelverteilung wesentlich abhängt, nicht an die Bindungsenergie anpassen, sondern als einen Parameter betrachten, dessen Variation uns einen Überblick über die Art der zu erwartenden Winkelverteilungen geben wird.

Durch elementare Umformungen ergibt sich [2]:

$$\left. \begin{aligned} F_l(kR) &= \frac{1}{kR} \cdot \frac{j_l(\gamma R)}{N_l}; k \equiv |k_p|; \gamma = \sqrt{k_p^2 + \frac{2MW}{\hbar^2}}, \\ l > 0: N_l &= + \left\{ ((kR) \cdot n_{l-1}(kR) \cdot j_l(\gamma R) - (\gamma R) j_{l-1}(\gamma R) n_l(kR))^2 + \right. \\ &\quad \left. + ((\gamma R) j_{l-1}(\gamma R) j_l(kR) - (kR) j_{l-1}(kR) j_l(\gamma R))^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \\ l = 0: N_0 &= + \left\{ ((\gamma R) \cdot j_1(\gamma R) n_0(kR) - (kR) j_0(\gamma R) \cdot n_1(kR))^2 + \right. \\ &\quad \left. + ((kR) j_0(\gamma R) j_1(kR) - (\gamma R) j_1(\gamma R) j_0(kR))^2 \right\}^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Aus (4), (5) und (6) können wir folgende Schlüsse ziehen: Die Übergänge $l \rightarrow l+1$ oder $l \rightarrow l-1$ sind besonders wahrscheinlich, wenn die Energie $E_p = \frac{\hbar^2 k_p^2}{2M}$ des freigesetzten Nukleons einem virtuellen Niveau des Streupotentials entspricht. Wenn die zu $l+1$ und $l-1$ gehörenden virtuellen Niveaus großen Abstand haben, wird eine wesentlich von Null verschiedene Übergangswahrscheinlichkeit nur bestehen für Übergänge $l \rightarrow l+1$ oder $l \rightarrow l-1$ (je nach der Energie der γ -Quanten), und die Winkelverteilung wird jeweils die von COURANT angegebene Form haben.

Ausführliche Untersuchungen des Schalenmodells [11] mit empirischen Daten zeigen, daß die gebundenen Zustände für s - und d - bzw. p - und f -Nukleonen sehr geringe Energieunterschiede (einige MeV) haben. Extrapoliert man die Kurven ins Kontinuum (Fig. 4), so liegen die virtuellen Niveaus in der Regel noch näher als die gebundenen Zustände. Außerdem nimmt die Breite der virtuellen Niveaus mit wachsender Energie zu. Darum haben die Übergänge $l \rightarrow l+1$ und $l \rightarrow l-1$ für kleine Bahndrehimpulse und leichte bis mittelschwere Kerne im Resonanzgebiet meist vergleichbare Intensität.

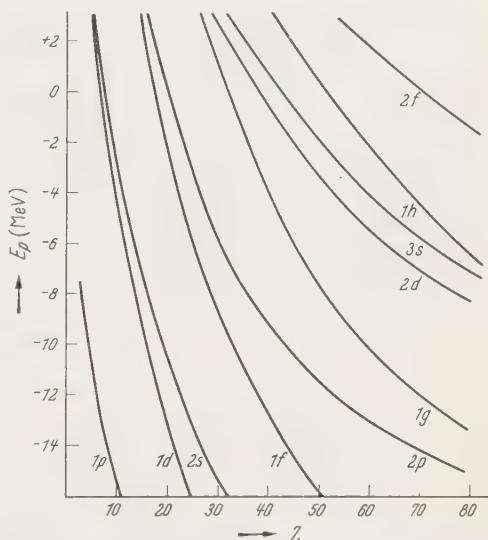


Fig. 1. Die Lage E_p der Energieniveaus für Protonen in einem Kern der Ordnungszahl Z nach SCHRÖDER [11], jedoch ohne Spinbahnkopplung. Die Kurven sind für $E_p > -2$ MeV extrapoliert, um die relative Lage der virtuellen Niveaus für verschiedene l zu zeigen

In diesen Fällen ist der Interferenzterm $\frac{j_{l+1}(\gamma R)}{N_{l+1}} \cdot \frac{j_{l-1}(\gamma R)}{N_{l-1}} \cos(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})$ für die Winkelverteilung von großer Bedeutung. Ist nämlich $K_{l+1} = -K_{l-1}$ (d.h. $\frac{j_{l+1}}{N_{l+1}} = -\frac{j_{l-1}}{N_{l-1}}$) und $\delta_{l+1} = \delta_{l-1}$, so ersieht man aus (4), daß die Winkelverteilung eine reine $\sin^2 \vartheta$ -Verteilung ist. Nun ist das Produkt $j_{l+1} \cdot j_{l-1}$ asymptotisch negativ, genauer: Das Vorzeichen des Produktes alterniert mit wachsendem Argument derart, daß auf einen großen Argumentbereich, der negatives Vorzeichen ergibt, kurze (und immer kürzer werdende) Bereiche folgen, für die das Produkt positiv ist. Daher wird dieses Produkt für eine feste Quantenenergie im allgemeinen negativ sein, und das wird für den ganzen Resonanzbereich gelten, wenn die beiden virtuellen Niveaus keinen zu großen Abstand haben. Dann

werden die Übergänge $l \rightarrow l+1$ und $l \rightarrow l-1$ vergleichbare Intensität haben, es wird also gelten $\frac{j_{l+1}}{N_{l+1}} \approx -\frac{j_{l-1}}{N_{l-1}}$. Das ist für kleine Bahndrehimpulse meistens der Fall (§3).

Für kleine Bahndrehimpulse geht in der Nähe einer Resonanzstelle die zugehörige Streuphase im allgemeinen durch 90° . Wenn die Resonanzniveaus keinen großen Abstand voneinander haben, ist die Differenz der Streuphasen klein, der Cosinus also etwa eins.

In diesen Fällen dürfen wir deshalb erwarten, daß die Winkelverteilung einen großen $\sin^2 \vartheta$ -Anteil hat. Die höheren Bahndrehimpulse sollten kein so regelmäßiges Verhalten zeigen (§3).

§ 3. Numerisches

Die angegebenen qualitativen Argumente werden durch die in den Fig. 2–5 wiedergegebenen Ergebnisse der numerischen Rechnungen bestätigt. Die Rechnungen wurden für $A = 64$ (Zn) als Modellfall durchgeführt. Hier gibt es außerhalb der abgeschlossenen $1f$ -Schale zwei $2p$ -Protonen.

Fig. 2 zeigt im gleichen Maßstab die Intensitäten der Übergänge $l \rightarrow l+1$ und $l \rightarrow l-1$ sowie die Größe des Interferenzterms als Funktionen der γ -Energie in

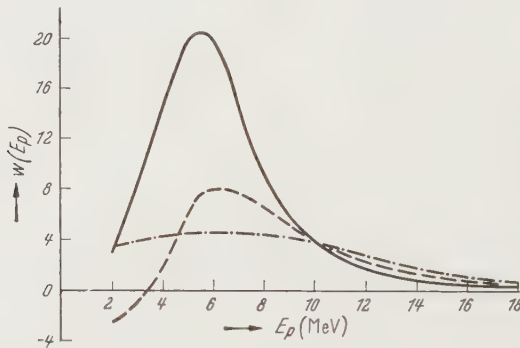


Fig. 2. Die Wahrscheinlichkeiten $w(E_p)$ der Übergänge $p \rightarrow d$ (—), d.h. die Größe $|k_p| \cdot \omega K_{l+1}^2$, $p \rightarrow s$ (---), d.h. $|k_p| \cdot \omega \cdot K_{l-1}^2$, sowie der negative Interferenzterm (— · —), d.h. $-|k_p| \cdot \omega \cdot \frac{1}{2} \cdot 2 \cdot K_{l+1} \cdot K_{l-1} \cdot \cos(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})$, für p -Protonen mit $R = 4,4 \cdot 10^{-13}$ cm, $W = 54$ MeV (Bindungsenergie 8 MeV) in willkürlichen Einheiten als Funktionen der Protonenenergie E_p .

willkürlichen Einheiten für p -Protonen ($l = 1$) und eine Bindungsenergie von 8 MeV $\left(\frac{WR^2}{\sqrt{A^2}} = 65,34 \text{ MeV} \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2, R = 4,4 \cdot 10^{-13} \text{ cm} \right)$. Die Kurven sind unter Berücksichtigung sämtlicher energieabhängiger Faktoren im Wirkungsquerschnitt berechnet. Wie man sieht, liegen s - und d -Resonanz sehr nahe zusammen, der Interferenzterm ist negativ. Die Winkelverteilung $I(\vartheta) = a + b \sin^2 \vartheta$ ist aus Fig. 3 ersichtlich, in der $a_1(E)$ und $b_1(E)$ aufgetragen sind. Auch $a_1(E)$ und $b_1(E)$ enthalten sämtliche energieabhängigen Faktoren. 2 MeV oberhalb der Schwelle wird die Winkelverteilung praktisch eine reine $\sin^2 \vartheta$ -Verteilung und behält diesen Charakter bis zu sehr hohen γ -Energien.

Eine Variation von WR^2 hat folgende Einflüsse: Sie verändert die relative Lage des Resonanzniveaus und die Bindungsenergie. Wie bereits in §2 ausgeführt, geht die zweite Veränderung nur in die gemeinsame Energieabhängigkeit der Kurven $a(E)$ und $b(E)$ für die Winkelverteilung ein und bewirkt außerdem eine falsche Zuordnung zwischen γ -Energie und E_p . Dieses beides wurde in Kauf genommen, und es wurden die Änderungen der Winkelverteilung studiert, die sich durch Variation des Parameters innerhalb der Grenzen

$$53 \leq \frac{WR^2}{(\sqrt[3]{A})^2} \leq 78 \text{ [in } 10^{-26} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^2] \quad (7)$$

ergaben. Es zeigte sich, daß von Werten $WR^2 = 53^*$ ($E_{\text{Bind}} \approx 1 \text{ MeV}$) bis zu $WR^2 = 75$ sich stets eine ähnliche Winkelverteilung ergibt; mit wachsendem WR_0^2 vergrößert

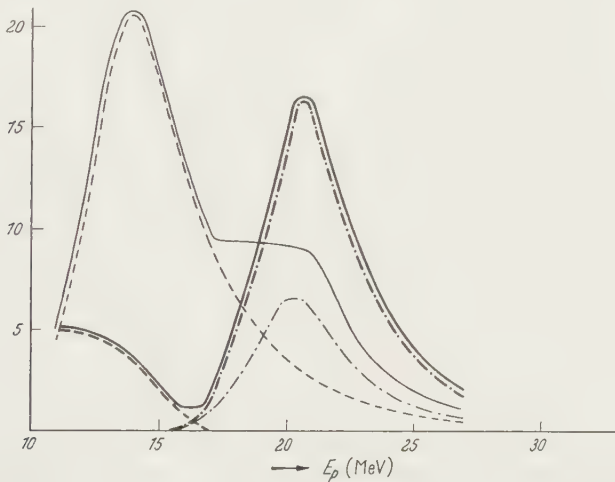


Fig. 3. Die Größen $a_1(E)$ (---) und $b_1(E)$ (---) des Wirkungsquerschnitts für p -Protonen $\sigma_1 = a_1 + b_1 \cdot \sin^2 \vartheta$; $a_2(E)$ (— · — · —) und $b_2(E)$ (— · — · —) des Wirkungsquerschnitts für f -Protonen $\sigma_2 = a_2 + b_2 \cdot \sin^2 \vartheta$, sowie ihre Summen $a(E) = a_1(E) + a_2(E)$ (—) und $b(E) = b_1(E) + b_2(E)$ (—) in willkürlichen Einheiten als Funktionen der γ -Energie für $R = 4,4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$, $W = 54 \text{ MeV}$. Bindungsenergie der p -Protonen 8 MeV, der f -Protonen 15,2 MeV

sich die Bindungsenergie, die virtuellen Niveaus gehören zu immer kleineren Protonenenergien, ihre Breite nimmt ab. Bei $WR_0^2 = 77,76$ ($E_{\text{Bind}} = 15,40 \text{ MeV}$) schließlich (Fig. 4) ist der virtuelle d -Zustand in einen gebundenen Zustand übergegangen, der virtuelle s -Zustand liegt dicht über dem Rand des Potentialtopfes und hat daher sehr geringe Breite. Jetzt gilt die oben vorgetragene Argumentation nicht mehr, der Verlauf von $a(E)$ in Fig. 4 spiegelt die s -Resonanz wieder.

Eine vollkommen analoge Argumentation gilt für die d -Protonen, und da die s -Protonen nach (4) ohnehin mit einer reinen $\sin^2 \vartheta$ -Verteilung emittiert werden, können wir zusammenfassend sagen: Für $l = 0, 1, 2$ wird in der Regel die Verteilung der Protonen einen überwiegenen $\sin^2 \vartheta$ -Anteil haben. (Vgl. die Diskussion in §4.)

Es sei darauf hingewiesen, daß für alle mittleren WR_0^2 -Werte die Quantenenergie, für die maximale Absorption auftritt, etwa 12 MeV beträgt und somit wesentlich zu niedrig liegt. Die gemessenen Wirkungsquerschnitte [12] für schnelle Protonen können bis auf Faktoren der Größenordnung 10 erklärt werden, wenn man

$$* R_0 = \frac{R}{\sqrt[3]{A}}.$$

annimmt, daß die schnellen Protonen in Resonanz emittiert werden. Daß die Resonanzenergien zu niedrig liegen, ist eine bei Schalenmodellrechnungen für den Kernphotoeffekt allgemein beobachtete Erscheinung [13].

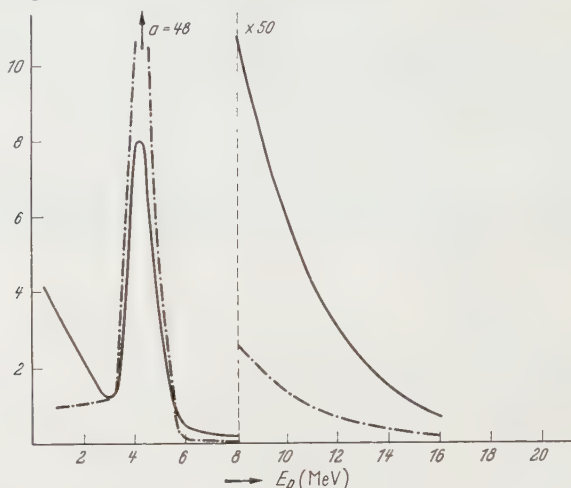


Fig. 4. Die Größen $-\cdot-\cdot-$ $a(E)$ und $—$ $b(E)$ des diff. Wirkungsquerschnitts $\sigma(\theta, E) = a(E) + b(E) \sin^2 \theta$ für p -Protonen mit $R = 4,8 \cdot 10^{-13}$ cm, $W = 54$ MeV in willkürlichen Einheiten als Funktion der Protonenenergie E_p

Fig. 3 gibt die Winkelverteilung der f -Protonen wieder.

$$\left(\frac{WR_0^2}{3A^2} = 65,34 \text{ MeV} \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2, E_{\text{Bind}} = 15,2 \text{ MeV} \right).$$

Hier liegt bei kleinen Energien eine d -Resonanz. Die g -Resonanz liegt bei sehr viel höheren Energien. Für Protonenenergien < 25 MeV ist der Einfluß der g -Resonanz vernachlässigbar, die Winkelverteilung entspricht dem Übergang $l=2 \rightarrow l=1$ (Fig. 5).

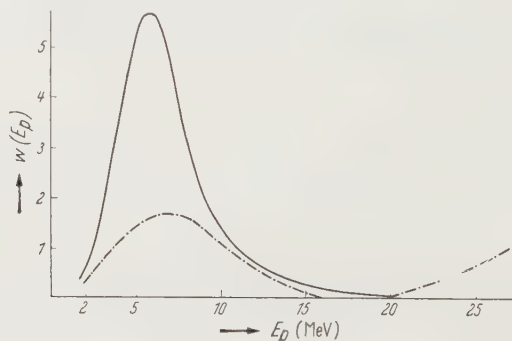


Fig. 5. Die Wahrscheinlichkeiten für die Übergänge $f \rightarrow d$ (—) und $f \rightarrow g$ ($-\cdot-\cdot-$; im Maßstab 100:1) für f -Protonen mit $R = 4,4 \cdot 10^{-13}$ cm, $W = 54$ MeV in willkürlichen Einheiten als Funktion der Protonenenergie E_p . (Bindungsenergie 15,2 MeV)

Deshalb ist die Winkelverteilung stark isotrop $\left(\frac{b}{a+b} \approx \frac{1}{5} \right)$. Das gleiche gilt für andere Annahmen über den Parameter WR^2 . Entsprechendes sollte allgemein für Protonen aus Schalen mit hohem Bahndrehimpuls gelten.

Es muß aber nachdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die Betrachtungen dieses Abschnitts in speziellen Fällen (vgl. Fig. 4) ihre Gültigkeit verlieren können, und nur sehr pauschale Aussagen darstellen. Vgl. dazu auch §4.

§ 4. Diskussion der Experimente

Die Winkelverteilung schneller Photoprotonen von leichten und mittelschweren Kernen [14] bis [22] zeigt eine starke Anisotropie ($0,5 \leq \frac{b}{a+b} \leq 1,0$) und stimmt qualitativ mit dem überein, was man nach dem Modell des direkten Photoeffekts erwarten sollte. Hier soll insbesondere ein von OSOKINA und RATNER [23] beobachteter Effekt diskutiert werden.

Die gemessene Winkelverteilung schneller Photoprotonen aus Cu und Zn ist für maximale γ -Energien $E_\gamma \leq 25$ MeV bzw. 21 MeV praktisch eine reine $\sin^2 \vartheta$ -Verteilung. Bei Vergrößerung der maximalen γ -Energie wird sie rasch sehr viel isotroper, gleichzeitig steigt der Anteil schneller Photoprotonen an der gesamten Protonenausbeute stark an. Dieses Verhalten läßt sich mit dem hier diskutierten Modell, nach dem Vorschlag von OSOKINA und RATNER, ganz zwanglos interpretieren, wenn man annimmt, daß die f -Protonen nur um wenige MeV fester gebunden sind als die p -Protonen. Die Übergangsamplitude für $f \rightarrow d$ erreicht ihr Maximum dann erst später als die Amplitude $p \rightarrow d$. Außerdem ist sie für Einzelteilchenübergänge kleiner als die für $p \rightarrow d$. Da die Protonen aber aus abgeschlossenen Schalen kommen, wird der Wirkungsquerschnitt mit $2l+1$ multipliziert und hat dann dieselbe Größenordnung wie der von $p \rightarrow d$ bzw. $p \rightarrow s$. Fig. 3 gibt die Winkelverteilung wieder, die man berechnet, wenn f - und p -Protonen im gleichen Kasten gebunden sind (Daten s. §3). Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Bindungsenergien für p - und f -Protonen sich bei dem angenommenen Potential um 7 MeV unterscheiden, was sich in dem Verlauf von $a(E)$ und $b(E)$ widerspiegelt. Auch bei sehr viel kleinerer Differenz der Bindungsenergie ist aber ein ähnliches Verhalten mit geringerem Abstand der Maxima für $a(E)$ und $b(E)$ zu erwarten.

Zu dem hier diskutierten Modell ist kritisch zu bemerken, daß es nicht mehr geben kann als eine halbquantitative Aussage über die Winkelverteilung *aller* schnellen Photoprotonen mit gewisser Minimalenergie. Die Emission von einzelnen Protonengruppen aus Resonanzniveaus des angeregten Targetkerns, die neuerdings experimentell untersucht wurde [24], [25], [26], kann sehr stark vom hier beschriebenen Verhalten abweichen und bedarf einer eingehenden experimentellen und theoretischen Klärung. Eine weitere Schwierigkeit des Modells besteht darin, daß die berechneten Wirkungsquerschnitte um einen Faktor 10 zu klein sind.

Den Herren Professor Dr. J. H. D. JENSEN und Dr. G. KRAMER danken wir für wertvolle Diskussionen. Herrn Professor Dr. P. BRIX und Herrn E. K. MASCHKE sind wir für die Mitteilung ihrer Messungen vor der Veröffentlichung zu Dank verpflichtet. Wir danken dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Anhang

Berücksichtigung der Interferenz zwischen $E1$ - und $E2$ -Absorption

Die gemessenen Winkelverteilungen schneller Protonen sind nicht um 90° symmetrisch, sondern haben ihr Maximum stets in Vorwärtsrichtung. Klassisch ist das aus der Vektoraddition des Quantenimpulses zum Impuls des freiwerdenden Protons zu verstehen [27].

In der quantenmechanischen Berechnung müssen wir zum $E1$ -Term noch den nächst höheren Term in der Multipolentwicklung der ebenen Welle hinzunehmen. Statt des Dipoloperators haben wir daher den Operator $e_1 \cdot (e r) - i e_2 (e r) (\vec{k}_\gamma \cdot r)$. Hier ist e der Einheitsvektor der Polarisation,

$$|\vec{k}_\gamma| = \frac{\omega}{c}; e_1 = e \frac{N}{A} \text{ und } e_2 \cong e \left(1 - \frac{Z}{A^2}\right)$$

sind die effektiven Protonenladungen für Dipol- und Quadrupolübergänge. Für unsere Abschätzungen verzichten wir auf eine genaue Berücksichtigung der Retardierung im $E1$ -Matrixelement. $M1$ -Übergänge sind in einem sphärischen Potential ohne Spinbahnkopplung nicht möglich, da das $M1$ -Matrixelement zwischen Anfangs- und Endzustand entweder verschwindet oder beide Zustände entartet sind.

Die vollständige Winkelverteilung für Protonen aus einer l -Schale hat die Form

$$\sigma(\vartheta) = a + b \sin^2 \vartheta + A \cos \vartheta + B \sin^2 \vartheta \cos \vartheta$$

$$a = e_1 \cdot \frac{l(l+1)}{2l+1} (D_{l+1}^{l+1} + 2D_{l+1}^{l+1} + D_{l-1}^{l-1})$$

$$b = e_1 \frac{1}{2l+1} \left(\frac{1}{2} (l+1)(l+2) D_{l+1}^{l+1} - 3l(l+1) D_{l+1}^{l-1} + \frac{1}{2} l(l-1) D_{l-1}^{l-1} \right)$$

$$A = 2 \cdot k_\gamma \cdot e_2 \cdot l \cdot (l-1) \cdot \left\{ \frac{l+2}{(2l-1)(2l+3)} (Q_{l+1}^{l+2} + Q_{l-1}^{l+2}) + \right. \\ \left. + \frac{1}{(2l-1)(2l+3)} (Q_{l+1}^l + Q_{l-1}^l) + \frac{(-)(l-1)}{(2l-1)(2l+1)} (Q_{l+1}^{l-2} + Q_{l-1}^{l-2}) \right\}$$

$$B = e_2 \cdot k_\gamma \left\{ \frac{(l+1)(l+2)}{(2l+1)(2l+3)} ((l+3) Q_{l+1}^{l+2} - 5l Q_{l-1}^{l+2}) - \right. \\ \left. - \frac{2l(l+1)}{(2l-1)(2l+3)} ((l+2) Q_{l+1}^l - (l-1) Q_{l-1}^l) + \right. \\ \left. + \frac{l(l-1)}{(2l-1)(2l+1)} (5(l-1) Q_{l+1}^{l-2} - (l-2) Q_{l-1}^{l-2}) \right\}.$$

Dabei ist

$$D_\lambda^{l'} = \langle \lambda | r | l \rangle \langle \lambda' | r | l \rangle \cdot \cos(\delta_\lambda - \delta_{\lambda'})$$

$$Q_\lambda^{l'} = \langle \lambda | r | l \rangle \langle \lambda' | r^2 | l \rangle \cdot \cos(\delta_\lambda - \delta_{\lambda'}).$$

Eine numerische Abschätzung in Bornscher Näherung ergab für $2s$ -Protonen von 8 MeV Bindungsenergie für $A = 32$, $R = 3,5 \cdot 10^{-13}$ cm, $\hbar\omega = 23$ MeV ein Verhältnis $\frac{B}{b} = 2 \cdot k_\gamma \cdot \frac{e_2}{e_1} \frac{\langle 2 | r^2 | 0 \rangle}{\langle 1 | r | 0 \rangle} \approx 1,4$. $A = a = 0$. Da die Dipolresonanz bei zu tiefen Energien liegt, wurde eine entsprechend niedrige Protonenenergie (5 MeV) gewählt, für k_γ aber der richtige Wert. Die gemessenen Verhältnisse B/b sind bei diesen Quantenenergien um den Faktor 2 bis 3 kleiner. Das Modell führt also auf zu starke $E2$ -Übergänge. Das liegt teilweise an der Benachteiligung von $E1$ -Übergängen durch die kleinere effektive Protonenladung.

Literatur

- [1] JENSEN, P.: Naturwiss. **35**, 190 (1948). — [2] COURANT, E. D.: Phys. Rev. **82**, 703 (1951). — [3] Vgl. BREIT, G., and H. A. BETHE: Phys. Rev. **93**, 888 (1954). — [4] BACHER, R. F., and S. GOUDSMIT: Phys. Rev. **46**, 948 (1934). — [5] RACAH, G.: Phys. Rev. **63**, 367 (1943). — [6] JAHN, H. A., and H. VAN WIERINGEN: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **209**, 502 (1951). — [7] EDMONDS, A. R., and B. H. FLOWERS: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **214**, 515 (1952). — [8] WILKINSON, D. H.: Physica, Haag **22**, 1039 (1956). — [9] Siehe auch AUERBACH, T., and J. B. FRENCH: Phys. Rev. **98**, 1276 (1955). — [10] Vgl. GLASSGOLD, A. E., and P. J. KELLOGG: Phys. Rev. **109**, 1291 (1958) und die dort zitierten Arbeiten. — [11] SCHRÖDER, A.: Nuovo Cim. **7**, 461 (1958). — [12] OSOKINA, R. M., i B. S. RATNER: Sov. Phys. JETP **5**, 1 (1957). — [13] Vgl. z. B. WILKINSON, D. H.: [8] oder BURCKHARDT, J. L.: Phys. Rev. **91**, 420 (1953). — [14] SPICER, B. M.: Phys. Rev. **100**, 791 (1955). — [15] JOHANSSON, S. A. E.: Phys. Rev. **97**, 434 (1955). — [16] LIVESEY, D. L.: Canad. J. Phys. **34**, 1022 (1956); **35**, 978 (1957). — [17] KOMAR, A. P., i I. P. JAVOR: Sov. Phys. JETP **4**, 432 (1957); **5**, 508 (1957). — [18] HOFFMAN, M. M., and A. G. W. CAMERON: Phys. Rev. **92**, 1184 (1953). — [19] DIVEN, B. C., and G. M. ALMY: Phys. Rev. **80**, 407 (1950). — [20] DAWSON, W. K.: Canad. J. Phys. **34**, 1480 (1956). — [21] OSOKINA, R. M., i B. S. RATNER, s. [12]. — [22] MANN, A. K., J. HALPERN and M. ROTHMAN: Phys. Rev. **87**, 146 (1952). — [23] OSOKINA, R. M., i B. S. RATNER, s. [12]. — [24] BRIX, P., u. E. K. MASCHKE: Unveröffentlichte Messungen. — [25] JOHANSSON, S. A. E., u. B. FORKMAN: Ark. Fysik **12**, 359 (1957). — [26] WILKINSON, D. H., and S. D. BLOOM: Phys. Rev. **105**, 683 (1957). — [27] SOMMERFELD, A.: Atombau und Spektrallinien II, S. 450 ff.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

Wellenlängenunabhängige Messung der Strahlungsleistung im Röntgengebiet mit einem NaJ(Tl)-Szintillationszähler

Von

S. BUHL, H. LEUTZ und H. MUUSS

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 4. Juni 1958)

Ein NaJ(Tl)-Kristall mit einem Bohrloch von 2,7 mm Durchmesser und 4 mm Tiefe wurde auf seine Brauchbarkeit als Strahlungsleistungsmesser für Röntgenlicht zwischen 10 und 70 keV untersucht. Ein mit einer Luftionisationskammer kombiniertes Meßverfahren zeigte, daß die Fluoreszenzausbeute des Kristalls in diesem Energiebereich innerhalb $\pm 1,5\%$ konstant ist. Die Bohrlochgeometrie des Kristalls setzt den escape-Anteil bei Tantal-K-Strahlung von 13 auf 1,6% und bei Gadolinium-K-Strahlung von 19 auf 1,9% der Gesamtintensität herab. Registriert man das Fluoreszenzlicht eines solchen Kristalls mit einem Photomultiplier und mißt einfach dessen Anodenstrom, so erhält man eine Anzeigeempfindlichkeit von $1 \cdot 10^{-11}$ Watt/cm².

Einleitung

Bei Arbeiten mit Röntgenstrahlen ist es oft notwendig, die Strahlungsleistung der Röntgenröhre unabhängig von der Wellenlänge bzw. Quantenenergie der emittierten Strahlung zu bestimmen. Bisher benutzte man zu derartigen Messungen einen Bleikörper und bestimmte dessen Erwärmung, die ein Maß für die absorbierte Strahlungsenergie darstellt, mit Hilfe eines Thermoelementes¹⁻³ oder eines Bolometers⁴. Diese Methoden, deren Empfindlichkeitsgrenzen bei 10^{-4} bzw. 10^{-6} Watt cm⁻² liegen, können noch etwas verfeinert werden: Man bringt den Bleikörper in flüssiges Helium und bestimmt seine Erwärmung über die Menge des verdampften Heliums⁵.

Einen meßtechnisch wesentlich einfacheren und trotzdem weit empfindlicheren Strahlungsmesser erhält man, wenn an die Stelle eines Bleikörpers ein NaJ(Tl)-Szintillationskristall tritt und dessen durch die absorbierten Röntgenquanten angeregtes Fluoreszenzlicht mit einem Photomultiplier registriert wird. Die auf solche Weise mit einem NaJ(Tl)-Kristall gemessene Strahlungsleistung ist aber nur dann von

¹ RUMP, W.: Z. Physik **43**, 254 (1927).

² HARTEN, H. U.: Z. Physik **126**, 619 (1949).

³ MARTIENSSEN, W., u. H. PICK: Z. Physik **135**, 309 (1953).

⁴ LAUGHLIN, J. S., u. J. W. BEATTIE: Rev. Sci. Instrum. **22**, 572 (1953).

⁵ MEYERS, O.: Nucleonics **5** (11), 37 (1949).

der Quantenenergie der Röntgenstrahlung wirklich unabhängig, wenn die beiden folgenden Bedingungen erfüllt sind: 1. Der Kristall muß die auftreffenden Röntgenquanten total absorbieren, d.h. an der Strahleneintrittsseite dürfen keine Quanten durch Rückstreuung verlorengehen, und die Kristalldicke muß so bemessen sein, daß keine Quanten den Kristall durchdringen können. 2. Die Intensität des im Kristall bei einer Quantenabsorption erzeugten Fluoreszenzlichtes muß eine lineare Funktion der Quantenenergie sein, d.h. die Fluoreszenzausbeute des Kristalls muß von der Wellenlänge bzw. Quantenenergie des Röntgenlichtes unabhängig sein.

Die Ergebnisse der zahlreichen Arbeiten über die Fluoreszenzausbeute in NaJ(Tl)-Kristallen widersprechen sich; z.B.⁶⁻⁹. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit diese Abhängigkeit im Energiebereich zwischen 10 und 70 keV erneut untersucht. Die geforderte Totalabsorption in dem bei diesen Versuchen verwendeten NaJ(Tl)-Kristall wird nachgewiesen.

Experimentelle Anordnung

Die Fluoreszenzausbeute η des NaJ(Tl)-Kristalls sei als Verhältnis von Fluoreszenzintensität F , die mit einem Photomultiplier registriert wird, zu der im Kristall pro Flächeneinheit absorbierten Strahlungsleistung des Röntgenlichtes L definiert. Da der Kristall total absorbiert, kann man bei monochromatischer Röntgenstrahlung die absorbierte Leistung L gleich dem Produkt aus der Anzahl N der pro Zeit- und Flächeneinheit auf den Kristall treffenden Röntgenquanten und der Energie E dieser Quanten setzen:

$$\eta = \frac{F}{L} = \frac{F}{NE}.$$

Wenn die Fluoreszenzausbeute von der Quantenenergie unabhängig ist, so muß für alle Quantenenergien gelten:

$$F = \text{const } NE.$$

Die Anzahl N der pro Zeit- und Flächeneinheit auf den Kristall treffenden Röntgenquanten kann mit Hilfe einer Luftionisationskammer bestimmt werden:

$$N = \text{const } \frac{i}{z}$$

⁶ ENGELKEMEIR, D.: Rev. Sci. Instrum. **27**, 589 (1956).

⁷ WEST, H. J., W. E. MEYERHOF u. R. HOFSTADTER: Phys. Rev. **81**, 144 (1951).

⁸ FREEDMAN, M. S., A. H. JAFFY, F. WAGNER u. J. MAY: Phys. Rev. **89**, 362 (1953).

⁹ Handbuch d. Physik, Bd. XLV, S. 100 ff. Berlin - Göttingen - Heidelberg: Springer 1958

[i = Sättigungsstrom der Ionisationskammer; κ = Luftabsorptionskoeffizient (Photoabsorption + Elektronenrückstoßanteil der Compton-Extinktion¹⁰).

Die Energieunabhängigkeit der Fluoreszenzausbeute kann also durch den Nachweis

$$\frac{F}{i} \sim \frac{1}{\kappa}$$

bestätigt werden.

Daraus ergibt sich die in Fig. 1 dargestellte Versuchsanordnung. Die bei FA gefilterte Bremsstrahlung der Röntgenröhre R regt in der

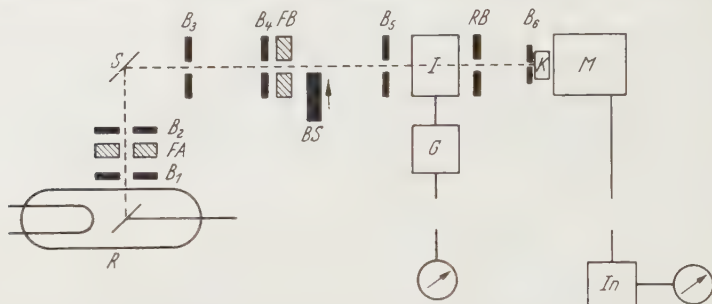


Fig. 1. Versuchsanordnung. R Röntgenröhre; B_1 bis B_6 , RB Bleiblen; FA und FB Filtertaschen für die Differenzfilter; S Folienträger; BS Bleischieber; J Ionisationskammer; G Gleichstromverstärker; K NaJ(Tl)-Kristall; M Photomultiplier; In Integrator

Streifolie S deren charakteristische Strahlung an. Der durch die Blenden B_3 bis B_5 und die Filterung bei FB ausgesonderte Anteil dieser Strahlung durchsetzt als praktisch paralleles Bündel von 15 mm Durchmesser die Ionisationskammer J . Die Blende B_6 läßt mit ihrer Öffnung von 2,0 mm Durchmesser nur einen geringen Teil des Bündels auf den Kristall K treffen. Die Blende RB soll eine Verfälschung der Anzeige durch rückwärts in die Ionisationskammer eingestreute Störstrahlung, die bei B_6 entsteht, verhindern. Die ganze Anordnung wurde mit sichtbarem Licht justiert. Zu diesem Zweck wurde zwischen BE und FA eine Wolframlampe eingesetzt, deren Faden mit dem Fokus der Röntgenröhre zur Deckung gebracht und die Folie S durch einen Spiegel ersetzt.

Der Sättigungsstrom i der in Fig. 2a näher beschriebenen Ionisationskammer wird mit Hilfe des Gleichstromverstärkers G gemessen. Die Dosisanzeige der Kammer ist im Bereich von 10 bis 70 keV energieunabhängig. Ihre Anzeigeempfindlichkeit beträgt $4,5 \cdot 10^{-11}$ Amp pro Röntgen/min; die Meßgrenze liegt bei $4 \cdot 10^{-4}$ r/min.

Bei den herkömmlichen Szintillationskristallen mit ebener Oberfläche auf der Seite des Strahleneintritts ist die Fluoreszenzintensität kein energieunabhängiges Maß der einfallenden Strahlungsleistung: Trifft

¹⁰ Vgl. GLOCKER, R.: Z. Physik **43**, 827 (1927).

nämlich Röntgenlicht auf einen Absorber mit ebener Oberfläche, so wird stets ein Teil der auffallenden Strahlungsleistung infolge kohärenter Streuung, Compton-Streuung und Röntgenfluoreszenzanregung reemittiert. Die Größe dieses Anteils ist von der Quantenenergie der einfallenden Strahlung abhängig. Dieser störende Effekt ließ sich weitgehend durch die in Fig. 2b gezeigte Kristallgeometrie vermeiden.

In den im hiesigen Institut hergestellten NaJ(Tl)-Kristall¹¹ wurde auf der Strahleneintrittsseite ein Loch von 2,7 mm Durchmesser und 4 mm Tiefe gebohrt. Der einfallende Röntgenstrahl wird durch den Einschußkanal (B_6 in Fig. 1) des fest mit dem Kristall verbundenen Gehäuses so ausgeblendet, daß er nur den Boden

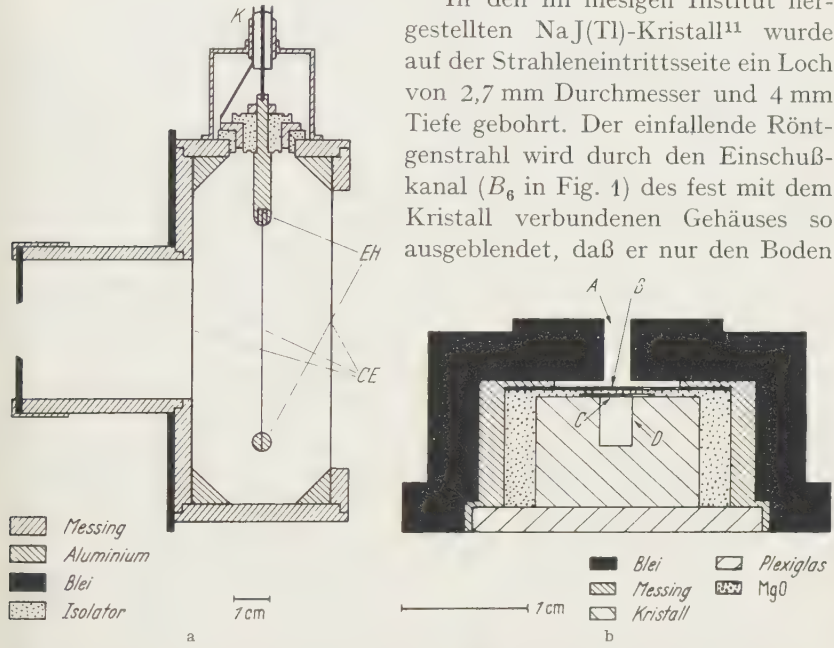


Fig. 2. a Ionisationskammer. EH Elektrodenhalterung; CE graphitierte Cellophanelektroden; K Kabeldurchführung. b NaJ(Tl)-Kristall mit Fassung. A Einschußkanal, Durchmesser 2,0 mm; B und C Aluminiumfolien (Dicke 50 bzw. 10 μ). D Bohrloch, Durchmesser 2,7 mm, Tiefe 4 mm. Kristallgröße: Durchmesser 13 mm, Höhe 8,5 mm

des Bohrloches trifft. Durch die dann wirksame Schichtdicke von 4,5 mm NaJ dringen bei einer Energie von 80 keV erst weniger als 3 $\frac{0}{00}$ der eingestrahlenen Quanten hindurch. Die vom Boden des Bohrlochs rücklaufenden Quanten treten bis auf einen kleinen Anteil durch die Wand des Bohrloches erneut in den Kristall ein und werden absorbiert.

Die Fluoreszenzintensität F des Kristalls wurde direkt als integrierter Anodenstrom eines Photomultipliers Du Mont 6467 mit einem Lichtmarkengalvanometer gemessen. Der Multiplier war mit Mu-Metall abgeschirmt und wurde bei einer innerhalb $\pm 0,1\frac{0}{00}$ konstanten Spannung von 1180 V betrieben. Die drei Dynoden vor der Anode des Multipliers waren mit Kondensatoren überbrückt, um eine Abhängigkeit der

¹¹ LEUTZ, H.: Z. Physik 145, 412 (1956).

Dynodenspannungen von Impulsrate und Impulshöhe zu verhindern; der Querstrom durch den Teiler für die Dynodenspannungen betrug etwa 1 mA. Für die Impulshöhenanalyse wurden die Impulse des Multipliers über Kathodenfolger und Proportionalverstärker in einem 5-Kanal-Differentialdiskriminator (Kanalbreite 3 V) registriert.

Messungen und Ergebnisse

Um das Absorptionsvermögen des Bohrlochkristalls zu untersuchen, wurde er mit Tantal- K - und Gadolinium- K -Quanten bestrahlt, und die Impulshöhenverteilung mit dem Differentialdiskriminator bestimmt. Das Ergebnis ist in Fig. 3 dargestellt. Dort ist als Abszisse die Quantenenergie in keV und als Ordinate die Zahl der pro Energieintervall und bei gleicher Monitorrate registrierten Quanten aufgetragen. Die unterbrochenen Kurven zeigen die zum Vergleich bei einem Kristall mit ebener Oberfläche registrierten Energieverteilungen. Neben den zu erwartenden Tantal- bzw. Gadolinium- K -Linien erhält man jeweils noch eine um etwa 29 keV gegen die Hauptlinie verschobene zweite Linie, die man üblicherweise als escape-peak bezeichnet¹². Sie kommt dadurch zustande, daß die in den NaJ-Kristall eintretenden Primärquanten die charakteristische Jod- K -Strahlung anregen, die den Kristall teilweise nach rückwärts wieder verläßt. Die ausgezogenen Kurven der mit dem Bohrlochkristall aufgenommenen Energieverteilungen zeigen dagegen, daß die escape-peaks praktisch vollständig verschwinden und die vorher in den escape-peaks gezählten Quanten in die Hauptlinien fallen. Es ist offensichtlich, daß in gleicher Weise die kohärenten Streuquanten, die nicht auf diese Art nachgewiesen werden können, und die Compton-Streuquanten, deren Zahl bei diesen Energien noch sehr klein ist, infolge der Bohrlochgeometrie erneut absorbiert werden. Damit ist die Bedingung der Totalabsorption erfüllt.

Um das Verhältnis F/i bei verschiedenen Quantenenergien zu bestimmen, wurde das Küstnersche Filterdifferenzverfahren¹³ angewendet. Bei dieser Methode wird der in der Folie S entstehende Streuanteil der Bremsstrahlung eliminiert und man erhält auf diese Weise gut monochromatische Strahlungsbedingungen. Das Differenzfilter wurde an den in Fig. 1 mit FA und FB bezeichneten Stellen eingesetzt. Die Folien zur Anregung der K -Linien bestanden aus reinen Metallen oder aus chemisch reinsten Salzen, die fein zerpulvert zusammen mit Polyvinylacetat als Bindemittel auf Al-Folien von 10 μ Dicke aufgetragen wurden.

Für jedes Element wurden bei verschiedenen Anregungsspannungen der Bremsstrahlung sowohl in Filterstellung A als auch in Filterstel-

¹² Handbuch der Physik, Bd. XXX, S. 137, Fig. 68. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957.

¹³ KÜSTNER, H.: Z. Physik **70**, 324 (1931).

lung B jeweils 5 Meßwerte der Fluoreszenzintensität F und des Sättigungsstromes i bestimmt. Zwischen den Messungen wurde die Strahlung durch den Bleischieber BS unterbrochen, so daß die Nullanzeige des Gleichstromverstärkers für den Sättigungsstrom dauernd kontrolliert

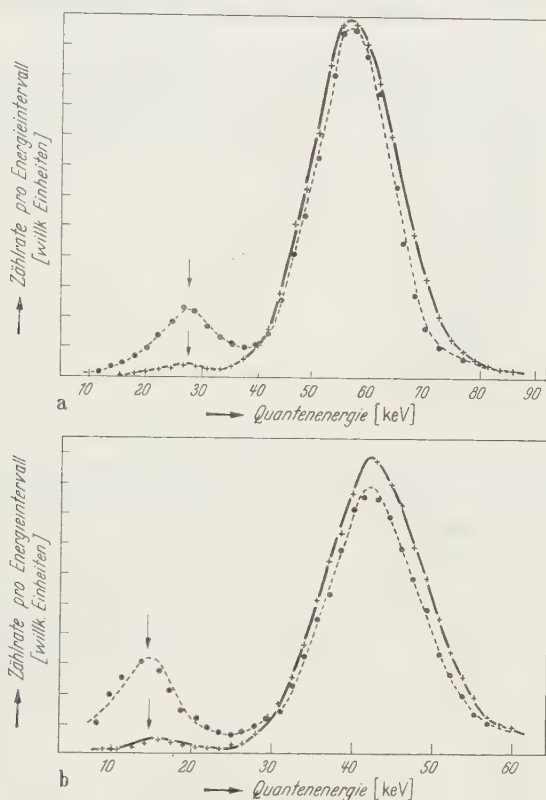


Fig. 3a u. b. Energiespektrum, aufgenommen mit einem NaJ(Tl)-Kristall mit ebener Oberfläche (unterbrochene Kurven) und mit dem NaJ(Tl)-Kristall, in den an der Strahleneintrittsseite ein Loch von 2,7 mm Durchmesser und 4 mm Tiefe gebohrt wurde (ausgezogene Kurven). a Tantal-K-Linie. b Gadolinium-K-Linie. ↓ escape-peaks. Bei Tantal verringert sich der escape-peak von 13 auf 1,6%, bei Gadolinium von 19 auf 1,9% der Gesamtintensität. Die escape-Anteile (unterbrochene Kurven) stimmen mit den von AXEL¹⁴ berechneten Werten wesentlich besser überein als die von MEYERHOF und WEST¹⁵ gemessenen Anteile

werden konnte. Da bei dem Filterdifferenzverfahren vorausgesetzt wird, daß sowohl Intensität als auch Energieverteilung der anregenden Bremsstrahlung bei beiden Filterstellungen gleich bleiben, wurde die Primärspannung der Röntgenanlage mit einem elektronischen Spannungskonstanthalter auf $\pm 1^0_{00}$ konstant gehalten und durch zusätzliche Überwachung von Spannung und Strom der Röntgenröhre dafür

¹⁴ AXEL, P.: Rev. Sci. Instrum. **25**, 391 (1954).

¹⁵ MEYERHOF, W.E., u. H. J. WEST: Rev. Sci. Instrum. **25**, 1025 (1954).

gesorgt, daß diese Werte bei den entsprechenden Messungen auf $\pm 2^0_{00}$ reproduziert wurden.

Die gemessenen Fluoreszenzintensitäten F mußten wegen der Absorption der Röntgenstrahlen zwischen Ionisationskammer und Kristall

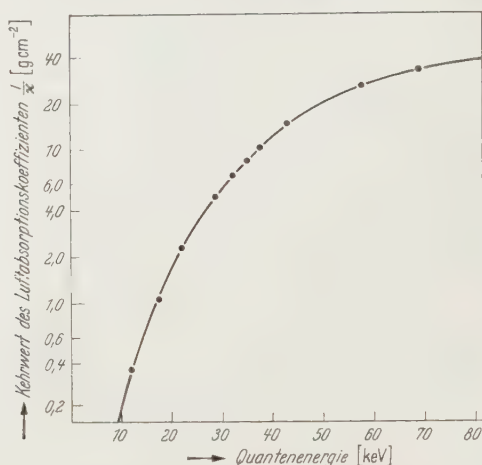


Fig. 4. Verhältnis der Fluoreszenzintensität F zum Sättigungsstrom i (normiert auf den Kehrwert der Luftabsorptionskoeffizienten $1/k$) in Abhängigkeit von der Quantenenergie. Ausgezogene Kurve: $1/k$ aus Tabellen von VICTOREEN¹⁶ und LEA¹⁷. Meßpunkte: Gemessene Werte F/i (auf $1/k$ normiert)

für die einzelnen Quantenenergien korrigiert werden. Zu dieser Absorption trugen die Luftschicht zwischen Kammer und Kristall (Dicke 16 cm), die Al-Folie zum Schutz des Kristalls gegen Luftfeuchtigkeit (Dicke

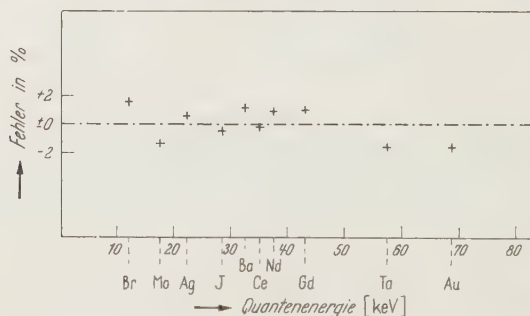


Fig. 5. Prozentuale Abweichungen der gemessenen Fluoreszenzausbeuten von dem konstanten Mittelwert

60μ) und die MgO-Schicht für die Reflexion des Fluoreszenzlichtes im Kristall (Dicke 20 mg/cm^2) bei. Für die Bromwerte wurde die durch diese Absorption bedingte Änderung der Intensitätsverteilung der drei

¹⁶ VICTOREEN, J.A.: J. Appl. Phys. **20**, 1141 (1949).

¹⁷ LEA, D.E.: Actions of Radiations on Living Cells, S. 348. Cambridge 1946.

K-Linien zusätzlich berücksichtigt. Die Größe der Korrekturen und die Schwankungen der Meßwerte bei verschiedenen Anregungsspannungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die für die Absorptionsverluste zwischen Kammer und Kristall korrigierten Meßergebnisse sind in Fig. 4 dargestellt. Als Abszisse ist die

Tabelle 1. *Anregungsbedingungen und gemessene F/i -Werte bei den als K-Strahlern verwendeten Elementen. F/i = Fluoreszenzintensität/Sättigungsstrom*

Element	Verbindung	Differenzfilter bei FA bzw. FB	L-Filter bei FB	Anregungsspannung kV	F/i willk. Einh.	Absorptionskorrektur %
Br	NaBr	0,1 mm Al	0,1 mm Al	96	0,1200	41,6
				112	0,1214	
Mo	Folie	0,11 mm Cu	0,1 mm Al	96	0,506	18,8
				112	0,508	
Ag	Folie	0,2 mm Cu	0,11 mm Al	80	1,18	9,9
				80	1,16	
				104	1,14	
J	NaJ	0,4 mm Cu	0,11 mm Al	104	2,45	5,2
				112	2,55	
Ba	BaCO ₃	0,61 mm Cu	0,21 mm Al	104	3,61	4,1
				120	3,46	
				120	3,53	
				128	3,70	
Ce	CeO ₂	0,7 mm Cu	0,21 mm Al	112	4,30	3,2
				128	4,40	
Nd	Nd ₂ O ₃	0,9 mm Cu	0,21 mm Al	120	5,31	2,7
				136	5,44	
Gd	Gd ₂ O ₃	1,5 mm Cu	0,5 mm Al	128	7,48	2,0
				136	7,73	
Ta	Folie	3,0 mm Cu	1,0 mm Al	120	13,85	1,6
				136	13,45	
				136	13,20	
				144	13,25	
Au	Folie	4,0 mm Cu	1,5 mm Al	152	17,18	1,4
				152	17,38	

Quantenenergie (in keV) und als Ordinate der Kehrwert des Luftabsorptionskoeffizienten logarithmisch (in $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$) aufgetragen. Die ausgezogene Kurve ist aus Tabellen von VICTOREEN¹⁶ und LEA¹⁷ errechnet. Dabei wurde für die Luftabsorptionskoeffizienten ein den Intensitätsverteilungen der Linien $K_{\beta 1}$, $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ entsprechender mittlerer Wert eingesetzt. Das Verhältnis F/i ist jeweils für die entsprechende Quantenenergie als Meßpunkt in das Diagramm eingetragen. Die Meßwerte sind so normiert worden, daß die gemittelte Abweichung von der theoretischen Kurve am kleinsten ist. Da die eingetragenen

Meßpunkte bei dieser Darstellung praktisch auf der theoretischen Kurve liegen, wurden zusätzlich die prozentualen Abweichungen der einzelnen Meßpunkte vom theoretischen Wert in Fig. 5 dargestellt.

Diskussion

Die Genauigkeit des beschriebenen Meßverfahrens wird hauptsächlich durch zwei Umstände begrenzt. Das Küstnersche Filterdifferenzverfahren realisiert die monochromatische Strahlungsbedingung infolge der nicht berücksichtigten Compton-Streueffekte nicht vollkommen, so daß die Meßwerte für die gleiche Streufolie bei verschiedenen Anregungsenergien der Bremsstrahlung etwas variieren. Das Ergebnis wird außerdem verfälscht, wenn der die Ionisationskammer durchsetzende Röntgenstrahl nicht völlig homogen ist, so daß der Anteil, der durch die Öffnung der Blende B_6 auf den Kristall trifft, nicht die gleiche Quantenzahl pro Flächeneinheit aufweist wie der Gesamtstrahl. Der Grad dieser Inhomogenität hängt im wesentlichen von der Beschaffenheit der Streufolie ab. Messungen bei gleicher Anregungsspannung und unterschiedlicher Stellung der Streufolie S zeigten, daß besonders bei den aus Salzen hergestellten Folien die Ergebnisse tatsächlich etwas streuen. Aus diesen Gründen ist jeder Meßpunkt in Fig. 5 noch mit einem mittleren Fehler von etwa $\pm 1,5\%$ behaftet.

Wenn man diesen Fehler berücksichtigt, so läßt Fig. 5 erkennen, daß außerhalb dieser Grenze keine Unlinearität der Fluoreszenzausbeute des NaJ(Tl)-Kristalls für Quantenstrahlung im Energiebereich zwischen 10 und 70 keV festzustellen ist. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Meßwerte ober- und unterhalb der Jod- K -Absorptionskante, das sind die Meßpunkte der J-, Ba-, Ce- und Nd- K -Strahlung, keine wesentlichen Abweichungen zeigen. Die von ENGELKEMEIR⁶ zwischen 60 und 40 keV angegebene Abweichung von der Linearität um 5% konnte nicht bestätigt werden. Die widersprechenden Angaben über die Linearität der NaJ(Tl)-Fluoreszenzausbeute sind wohl durch die prinzipiellen Fehlerquellen der in allen Arbeiten angewandten vergleichenden Impulshöhenanalysen bei verschiedenen Quantenenergien zu erklären.

Wird das Fluoreszenzlicht eines NaJ(Tl)-Kristalls mit entsprechendem Bohrloch in der beschriebenen Weise registriert, so erhält man eine im Energiebereich zwischen 10 und 70 keV wellenlängenunabhängige Meßanordnung für die Strahlungsleistung einer Röntgenröhre mit einer Anzeigeempfindlichkeit von $1 \cdot 10^{-11}$ Watt/cm². Diese Meßmethode übertrifft demnach den Nachweis durch Bleiabsorber um den Faktor 10^5 bzw. 10^7 an Empfindlichkeit.

Herrn Professor Dr. O. HAXEL danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Herr cand. phys. A. HANSER hat uns durch sorgfältiges Fassen der beiden Kristalle sehr geholfen. Die Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel

Erzeugung und Nachweis des H^- -Kontinuums im Stoßwellenrohr

Von

OTFRIED WEBER

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. Mai 1958)

Im Stoßwellenrohr reichen bei Stoß von Wasserstoff gegen Wasserstoff die auftretenden Temperaturen nicht aus, um genügend freie Elektronen für die Reaktion $H + e = H^- + h\nu$ zu liefern. Eine Mischung von Krypton und Wasserstoff im Unterdruckteil des Rohres gibt genügend hohe Temperaturen. Gleichzeitig wirkt das Krypton wegen der günstigen Werte der Zustandssummen als zusätzlicher Elektronenlieferant.

Das beobachtete Kontinuum stimmt sowohl hinsichtlich der absoluten Intensität wie auch hinsichtlich der spektralen Intensitätsverteilung im Gebiet zwischen $\lambda\lambda = 5700$ und 4400 \AA mit der Erwartung überein. Ein Anstieg der Intensität im blauen um 25% konnte der Lage nach als vorgerückter Balmer-Sprung gedeutet werden. Die gefundene geringe Höhe des Balmer-Sprunges liefert einen weiteren Beweis für das Vorhandensein des H^- -Kontinuums. Auch die experimentell ermittelte Abhängigkeit des Gesamtkontinuums von der Temperatur entspricht quantitativ den Erwartungen.

Günstigste Bedingungen für das Auftreten des H^- -Kontinuums

Um ein intensives Anlagerungsleuchten von Elektronen an neutrale Wasserstoffatome beobachten zu können, muß man versuchen, das Verhältnis

$$V = \frac{n_{H^-} \kappa_{\nu H^-}}{\sum_i n_i \kappa_{\nu i}}, \quad (1)$$

d.h. das Verhältnis von H^- -Kontinuum zur Summe aller anderen emittierten Kontinua, möglichst groß werden zu lassen. In der Formel (1) bedeuten n_{H^-} , n_i die Anzahlen/cm³ der H^- -Ionen bzw. anderer im Plasma vorhandener Atome oder Ionen und die $\kappa_{\nu H^-}$, $\kappa_{\nu i}$ die frequenzabhängigen Absorptionskoeffizienten pro H^- -Ion bzw. bezogen auf andere Atome oder Ionen. VITENSE¹ konnte zeigen, daß das Verhältnis (1) dann große Werte annimmt, wenn

a) die Anzahl der freien Elektronen/cm³ im Wasserstoffplasma möglichst groß und

¹ VITENSE, E.: Diplomarbeit Univ. Kiel 1948. Siehe auch „Die Himmelswelt“ 56, 33 (1949).

b) die Temperatur wegen der niedrigen Ionisierungsenergie des H^- von nur 0,75 eV nicht zu hoch ist (etwa 6000° K).

Bei thermischer Anregung sind offenbar diese beiden Bedingungen durch Hinzufügen einer Gaskomponente niedriger Ionisierungsspannung zum Wasserstoff leicht zu erfüllen, jedoch wird dann die vermehrte Elektronenzahl mit dem Auftreten neuer Ionen erkauft, wodurch die Bedingung (1) in Frage gestellt wird. Tatsächlich ergaben die quantitativen Rechnungen VITENSES, daß das Hinzufügen einer leicht ionisierbaren Gaskomponente die Beobachtbarkeit des H^- -Leuchtens nicht verbessert.

Der Ionisationsgrad eines Gases ist nun aber nicht nur von den Ionisierungsspannungen, sondern auch von den statistischen Gewichten der betreffenden Terme abhängig. Nach der Saha-Gleichung ist

$$\frac{z_1}{z_0} \cdot e^{-\chi/kT} \quad (2)$$

der Elektronendichte proportional. Dabei sind z_1 und z_0 die Zustandssummen des Ions und des Atoms, χ die Ionisierungsenergie, k die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Ein Gas mit etwa gleicher Ionisierungsspannung wie Wasserstoff aber großem Verhältnis z_1/z_0 , das dem Wasserstoff beigemischt wird, vermehrt die Anzahl der freien Elektronen, ohne eine entsprechende Zunahme des Fremdkontinuums zu bewirken. Daher begünstigt die Beimischung eines derartigen Gases in hohem Maße die Beobachtungsmöglichkeit für das H^- -Kontinuum. Wie man sich leicht überzeugt, ist die Verwendung von Edelgasen als Beimischung zu Wasserstoff wegen des extrem hohen Wertes $z_1/z_0 = 6$ besonders vorteilhaft. Mit Ausnahme von Helium unterscheiden sich die verschiedenen Edelgase bezüglich ihrer Zustandssummen nicht. Welchem Edelgas der Vorzug zu geben ist, erkennt man jedoch leicht aus einer Betrachtung der speziellen Verhältnisse im Stoßwellenrohr.

Die im Stoßwellenrohr auftretenden Temperaturen

Für den Verdichtungsstoß gilt die Hugoniot-Gleichung, während die Verdünnungswelle dem Gesetz der adiabatischen Expansion folgt. Beide lassen sich durch Stetigkeitsbedingungen über der Mediengrenze miteinander verknüpfen. Für eine grobe Übersicht sei es gestattet, die spezifischen Wärmen Temperaturunabhängig anzusetzen. Geht man dann zum Grenzwert eines unendlich hohen Ausgangsdruckverhältnisses über, so ergeben sich — in Anlehnung an Untersuchungen von WECKEN² — für den maximal erreichbaren Druck- und Temperatursprung über der

² WECKEN, F.: L. R. S. L. Bericht St. Ludwig Nr. 8a/50, 1950.

Stoßwellenfront die Abschätzungen

$$\frac{p_2}{p_1} \approx \frac{2\gamma_1(\gamma_1 + 1)}{(\gamma_1 + 1)^2} \cdot \left(\frac{a_4}{a_1}\right)^2, \quad (3)$$

$$\frac{T_2}{T_1} \approx \frac{\gamma_1 + 1}{\gamma_1 + 1} \cdot \frac{p_2}{p_1}, \quad (4)$$

worin p und T Druck und Temperatur darstellen, $\gamma = c_p/c_v$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen und a die Schallgeschwindigkeit ist. Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die Größen vor bzw. hinter der Stoßwellenfront, der Index 4 auf die Ausgangsverhältnisse im Druckteil*. Die Abschätzungen gelten auch für den Fall, daß im Druck- und im Unterdruckteil verschiedene Gase verwendet werden.

Will man also in einem Stoßwellenrohr einen möglichst großen Druck- und Temperatursprung über der Stoßwellenfront erzielen, so wird man bei der Auswahl der zu verwendenden Gase folgende Punkte beachten müssen:

a) Das im Druckteil verwendete „stoßende“ Gas muß eine möglichst große Schallgeschwindigkeit bei möglichst kleinem γ besitzen. — Um die günstigsten Verhältnisse zu erzielen, wird man also ein leichtes 2-atomiges Gas, im Extremfall Wasserstoff wählen.

b) Für das „gestoßene“ Gas muß sowohl das Verhältnis der spezifischen Wärmen als auch das spezifische Gewicht möglichst groß sein. Man muß also bestrebt sein, mit einem schweren 1-atomigen Gas, d.h. einem der schweren Edelgase zu arbeiten. — Wasserstoff als gestoßenes Gas ergibt die ungünstigsten Verhältnisse. Wie aus der obigen Abschätzung [Gl. (3) und (4)] ersichtlich ist, liefert der Stoß Wasserstoff gegen Wasserstoff im Grenzfall nur ein Druckverhältnis von etwa 40 über der Stoßwellenfront, d.h. es läßt sich nur eine Temperatur von etwa 2000° K erzeugen, wenn man von Zimmertemperatur ausgeht. Dieser Temperatur entspricht eine beginnende Dissoziation der H_2 -Moleküle, aber noch keine nennenswerte Ionisation. Die Zahl der freien Elektronen ist für eine Beobachtung der H^- -Bildung noch zu gering. Daher ist das Stoßwellenrohr bei Benutzung von H_2 im Hochdruck- und im Niederdruckteil hier nicht brauchbar.

c) Läßt man eine Stoßwelle am geschlossenen Ende des Stoßwellenrohres reflektieren, so baut sich eine reflektierte Stoßwelle auf, in der Druck und Temperatur eine erneute Steigerung etwa um den Faktor 2 erfahren. — Auch dann ist die erreichte Temperatur bei Stoß von H_2 gegen H_2 für die Beobachtung des H^- -Leuchtens noch zu gering.

* Die Indizierung schließt sich derjenigen von KANTROWITZ u. Mitarb. [J. Appl. Phys. 23, 1390 (1952)] an.

Die günstigsten Bedingungen für das Experiment

Um zu günstigsten experimentellen Bedingungen zu gelangen, muß die Temperatur im Stoßwellenrohr etwa bei 6000 oder 7000° K liegen. Derartige Temperaturen lassen sich bei Stoß von Wasserstoff auf ein schweres Edelgas erreichen. Wir wollen überlegen, ob man als gestoßenes Gas ein schweres Edelgas verwenden kann, dem ein gewisser Prozentsatz Wasserstoff beigelegt wird, so daß die Verhältnisse in der Stoßwelle im wesentlichen vom Edelgas bestimmt werden, andererseits aber der Wasserstoff einer spektroskopischen Untersuchung zugänglich wird. Die zulässige Beimischung wird um so größer sein, je weiter man in der Reihe Ne—A—Kr—Xe zu den schweren Edelgasen hin fortschreitet.

Dieser Auswahl ist aber eine obere Grenze gesetzt, da die Ionisierungsenergien für die schweren Edelgase immer kleiner werden. Xenon liegt mit $\chi_{\text{Xe}} = 12,13$ eV schon unter der Ionisierungsenergie des Wasserstoffs, während Krypton mit $\chi_{\text{Kr}} = 14,00$ eV noch eben oberhalb bleibt. Pro Krypton-Teilchen ist also ein Kontinuum in annähernd der gleichen Stärke wie bei neutralem Wasserstoff zu erwarten. Die Zustandssummen der Edelgase und ihrer Ionen $z_1/z_{0, \text{Eg}} = 6/1$ unterscheiden sich von denjenigen des Wasserstoffes $z_1/z_{0, \text{H}} = 1/2$ um den Faktor 12. Da die Ionisierungsenergie von Krypton derjenigen von Wasserstoff etwa entspricht, ist Krypton bei gleicher Temperatur ein etwa 12mal stärkerer Elektronenlieferant als Wasserstoff, und damit bietet ein Krypton-Wasserstoff-Gemisch die besten Voraussetzungen für die Bildung von H^- -Ionen.

Quantitative Berechnung der Verhältnisse in der Stoßwelle

Die Hugoniot-Gleichung lautet:

$$\frac{1}{2} (p_2 - p_1) (1/\rho_2 + 1/\rho_1) = H_2 - H_1. \quad (5)$$

Die in dieser Gleichung enthaltene Enthalpie H läßt sich nach den Gesetzen der statistischen Thermodynamik berechnen. Sie setzt sich aus der inneren Energie u und der Volumenarbeit $p \cdot v$ zusammen gemäß

$$H = u + p \cdot v \quad (6)$$

und ist

$$H = \frac{kT}{\sum_i n_i m_i} \sum_i n_i \left\{ \frac{T}{z_i} \cdot \frac{\partial z_i}{\partial T} + \frac{v}{z_i} \frac{\partial z_i}{\partial v} \right\} + \frac{1}{\sum_i n_i m_i} \sum_i n_i \chi_i. \quad (7)$$

Dabei sind z die Zustandssummen, m die Massen und n die Teilchenzahlen pro cm^3 der i -ten Sorte. χ_i ist die zur Bildung der i -ten Sorte aufzuwendende Energie. Summiert wird über alle Teilchensorten.

Die Teilchenzahlen gewinnt man aus den Saha-Gleichungen für die Bestandteile Krypton und Wasserstoff:

$$\frac{n_{Kr}}{n_{Kr}^+} \cdot p_e = A(T), \quad (8)$$

$$\frac{n_H^+}{n_H} \cdot p_e = B(T), \quad (9)$$

$$\frac{n_H}{n_{H^-}} \cdot p_e = C(T), \quad (10)$$

$$\frac{n_H^2}{n_{H_2}} = D(T). \quad (11)$$

Die $A(T) \dots D(T)$ sind temperaturabhängige Größen, die sich für jedes Element berechnen lassen. p_e ist der Elektronendruck.

Weiterhin gilt für das Plasma die quasi-Neutralitäts-Bedingung

$$n_{H^+} + n_{Kr^+} = n_{H^-} + n_e \quad (12)$$

das Daltonsche Gesetz

$$p_i = n_i k T \quad (13)$$

sowie das Mischungsverhältnis*

$$\beta = \frac{n_{H_2} + \frac{1}{2}(n_H + n_{H^+} + n_{H^-})}{n_{Kr} + n_{Kr^+} + n_{H_2} + \frac{1}{2}(n_H + n_{H^+} + n_{H^-})}. \quad (14)$$

In den 7 Gleichungen (8) bis (14) sind die 7 Unbekannten n_{H_2} , n_H , n_{H^+} , n_{H^-} , n_{Kr} , n_{Kr^+} und n_e enthalten, die sich bei vorgegebenem β in Abhängigkeit von p_e und T bestimmen lassen.

Mit $p = \sum_i p_i$ läßt sich daraus die Enthalpie H in Abhängigkeit von p und T berechnen und unter Berücksichtigung der Zustandssummen der einzelnen Teilchensorten wie folgt zusammenfassen:

$$H = \frac{1}{\varrho} p \left\{ \frac{5}{2} + \frac{n_{H_2}}{\sum_i n_i} \left(1 + \frac{h\omega}{2kT} \frac{1}{\operatorname{tg} h \frac{h\omega}{2kT}} \right) \right\} + \left\{ \frac{1}{\varrho} \left(\frac{\chi_d}{2} \cdot n_H + \left(\frac{\chi_d}{2} + \chi_H \right) n_{H^+} + \left(\frac{\chi_d}{2} - \chi_{H^-} \right) n_{H^-} + \chi_{Kr} n_{Kr^+} \right) \right\}. \quad (15)$$

Hierin bedeuten ω die Schwingungsfrequenz und χ_d die Dissoziationsenergie von H_2 und χ_H , χ_{H^-} und χ_{Kr} die Ionisierungsenergien der betreffenden Atome.

* Unterhalb der Dissoziation und der Ionisierungen gibt β den Anteil des Wasserstoff-Partialdruckes am Gesamtdruck an. Der Faktor $\frac{1}{2}$ berücksichtigt die Vermehrung der Teilchen infolge der Dissoziation.

Im Verlaufe der Rechnungen ergibt sich weiterhin die Dichte

$$\rho = \sum_i n_i m_i \quad (16)$$

als Funktion von ϕ und T .

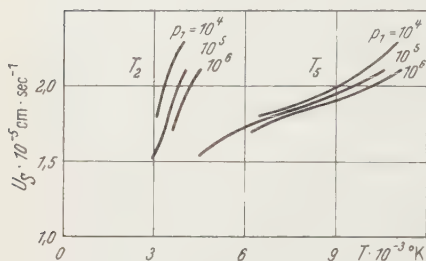


Fig. 1

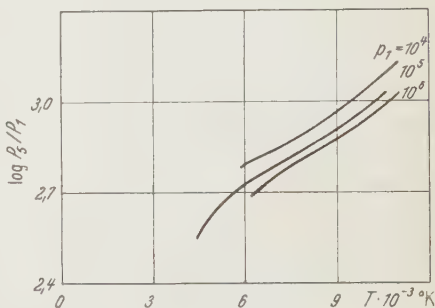


Fig. 2

Fig. 1. Die Temperatur T_2 hinter der ankommenden und T_3 hinter der reflektierten Stoßwelle in Abhängigkeit von der Stoßwellengeschwindigkeit U_3 für verschiedene Anfangsdrücke p_1 (in dyn/cm²)

Fig. 2. Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur in der reflektierten Stoßwelle für verschiedene Anfangsdrücke p_1

Man muß dann die zusammengehörigen Werte p_2 , $\rho_2 = \rho_2(p_2, T_2)$ und $H_2 = H_2(p_2, T_2)$ aus den Gln. (15) und (16) mit der Hugoniot-Gleichung (11) bei vorgegebenen Anfangsbedingungen p_1 , ρ_1 , H_1 und T_1

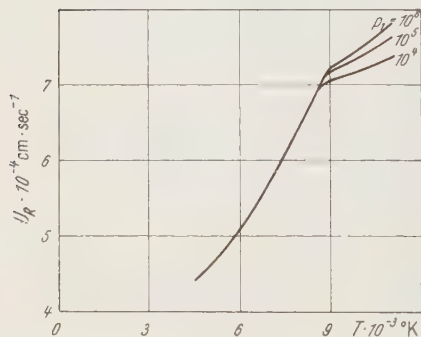


Fig. 3

Fig. 3. Temperatur T_3 der reflektierten Stoßwelle in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit U_R der reflektierten Stoßwelle

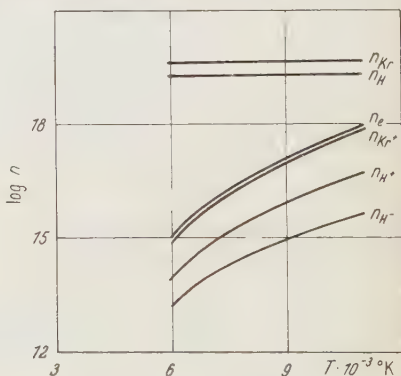


Fig. 4

Fig. 4. Teilchenzahlen pro cm³ in der reflektierten Stoßwelle für ein Krypton-Wasserstoff-Gemisch in Abhängigkeit von der Temperatur entsprechend einem Anfangsdruck $p_1 = 10^5$ dyn/cm²

in Einklang bringen. Das Ergebnis ist nicht explizit anzugeben; daher müssen die Berechnungen auf numerischem und graphischem Wege durchgeführt werden.

Mit den Zustandsgrößen hinter der ankommenden Stoßwelle als neuen Anfangsbedingungen gelingt die Berechnung der Zustands-

größen p_5 , ϱ_5 , H_5 und T_5 in der reflektierten Stoßwelle. Da auch diese als stationärer Fall in einem mit ihr bewegten Bezugssystem dargestellt ist, muß die Koordinatentransformation gegenüber der ankommenden Welle als Nebenbedingung berücksichtigt werden.

Die auf graphischem Wege ermittelten Temperaturen T_2 und T_5 in der ankommenden und in der reflektierten Stoßwelle in Abhängigkeit von der Stoßwellengeschwindigkeit U_S sind in der Fig. 1 dargestellt. Die Fig. 2 zeigt den Zusammenhang zwischen Temperatur und Druck in der reflektierten Stoßwelle. Die in den Diagrammen dargestellten Werte sind für ein Mischungsverhältnis $\beta = 0,2^*$, eine Ausgangstemperatur $T_1 = 300^\circ \text{ K}$ und die Anfangsdrucke $p_1 = 10^4, 10^5, 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ ermittelt. Schließlich zeigt die Fig. 3 die Abhängigkeit der Temperatur der reflektierten Stoßwelle von ihrer Geschwindigkeit U_R .

Aus einer Messung der Geschwindigkeiten U_S oder U_R und aus den Anfangsbedingungen kann also auf den Druck, die Temperatur und die Teilchenzahlen pro cm^3 geschlossen werden. Letztere sind — der Übersichtlichkeit halber nur für einen Anfangsdruck $p_1 = 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ — in der Fig. 4 zusammengestellt.

Die Berechnung der Kontinua

Die Intensität der im Frequenzbereich ν bis $\nu + d\nu$ pro cm^3 und sec in den Raumwinkel 1 emittierten Strahlung ist

$$I_\nu d\nu = n \kappa_\nu B_\nu d\nu, \quad (17)$$

wobei n die Teilchenzahl pro cm^3 , κ_ν der Absorptionskoeffizient pro Teilchen an der Stelle ν und B_ν die Kirchhoff-Planck-Funktion ist. Für einen Vergleich der von einem Plasma mit verschiedenen Bestandteilen emittierten kontinuierlichen Strahlungsintensitäten sollen die kontinuierlichen Absorptionskoeffizienten pro Teilchen betrachtet werden.

a) H^- -Kontinuum. Für das H^- -Ion hat CHANDRASEKHAR³ den kontinuierlichen Absorptionskoeffizienten für die gebunden-frei Übergänge berechnet und in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ tabelliert (s. auch UNSÖLD⁴). Die frei-frei-Übergänge brauchen nicht berücksichtigt zu werden, da sie erst im Ultraroten einen nennenswerten Beitrag liefern. Da das H^- -Ion außer dem Grundzustand keine weiteren diskreten Energiezustände unterhalb seiner Ionisierungsenergie mehr besitzt, ist sein kontinuierlicher Absorptionskoeffizient pro Teilchen von der Temperatur unabhängig.

* Das ursprünglich auf Grund einer Abschätzung gewählte Mischungsverhältnis $\beta = 0,6$ lag zu hoch, da die zur Verfügung stehende Energie nicht zur Dissoziation eines so großen Wasserstoffanteiles ausreichte.

³ CHANDRASEKHAR, S.: *Astrophys. J.* **102**, 223, 395 (1945); **104**, 430 (1946).

⁴ UNSÖLD, A.: *Physik der Sternatmosphären*, S. 175 ff. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955.

b) **H-Kontinuum.** Der kontinuierliche Absorptionskoeffizient des neutralen Wasserstoffs läßt sich nach der Kramers-Unsöldschen Formel

$$\kappa_\nu = \frac{64\pi^4}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{m e^{10} z^4}{c h^3 k^3} \frac{e^{-u_1}}{T^3 u^3} \left\{ \sum_{u_n < u} \frac{e^{u_n}}{u^3} + \frac{e^{u_5}}{2u_1} \right\} \quad (18)$$

berechnen, in der m , e , c , h und k die bekannten Konstanten sind, T die Temperatur und $u = h\nu/kT$ ist. Die u_i stellen die Energie des i -ten Quantenzustandes, dividiert durch kT dar (s. UNSÖLD l. c., S. 169). Da die u_i die Temperatur enthalten, ist der kontinuierliche Absorptionskoeffizient des neutralen Wasserstoff-Atoms temperaturabhängig.

c) **Kr-Kontinuum.** Der kontinuierliche Absorptionskoeffizient des Krypton-Atoms läßt sich nach einer ebenfalls von UNSÖLD (l. c., S 173) angegebenen Formel darstellen als

$$\kappa_\nu = \frac{16\pi^2}{3\sqrt{3}} \frac{e^6 (z+s)^2}{c h k^2} \frac{e^{-u_1}}{T^2} \frac{e^u}{u^3}, \quad (19)$$

wobei die Symbole wieder die gleiche Bedeutung wie früher haben. Wegen der Lage der Terme des Kryptons kann dieses wasserstoffähnlich, also mit einer Abschirmzahl $s=0$ gerechnet werden.

Experimentelles

a) **Beschreibung des Stoßwellenrohres.** Für das Stoßwellenrohr wurde ein innerer Durchmesser von 50 mm gewählt, da bei kleineren Durchmessern als 25 mm die Reibungsverluste einen immer stärkeren Einfluß auf die Stoßwelle gewinnen. Die für Druck- und Unterdruckteil gewählten Längen von 1,00 m bzw. 3,50 m gestatteten eine Beobachtungszeit homogener Verhältnisse in der Größenordnung von nur 10^{-4} sec, die an der Grenze der für spektroskopische Untersuchungen erforderlichen Belichtungszeit liegt. Der Druckteil wurde für 150 Atm dimensioniert, um den vollen Flaschendruck der handelsüblichen Wasserstoffflaschen ausnutzen zu können. Er besteht aus einem Stahlrohr mit einer Wandstärke von 10 mm. Der Unterdruckteil muß einerseits vakuumdicht sein, um durch einen niedrigen Absolutdruck p_1 ein hohes Druckverhältnis p_4/p_1 schaffen zu können, andererseits aber auch einem statischen Druck von etwa 40 Atm nach dem Druckausgleich standhalten. Hierfür wurde deshalb ein Stahlrohr von 5 mm Wandstärke gewählt.

Das Endstück erhielt ein Fenster für eventuell erforderliche end-on-Beobachtung, außerdem aber noch zwei gegenüberliegende, möglichst lange seitliche Fenster unmittelbar am Rohrende, die im Hinblick auf Schlierenaufnahmen die Durchsicht ermöglichten. Da jede Unebenheit im Rohr eine reflektierte Stoßwelle bewirkt, wurde auf beste Passung der Einzelteile, besonders der aus Plexiglas bestehenden Fenster

geachtet. Der Anschluß des Unterdruckteils an die Füll- und Mischapparatur erfolgte über ein Spezialventil der Firma Leybold, das sich für Vakuum und Überdruck eignete.

Druck- und Unterdruckteil wurden durch eine Membran getrennt. Nach längeren Vorversuchen hat sich Kupfer als das geeignete Material erwiesen. Das durch Glühen weich und zäh gemachte Kupferblech von 0,6 mm Stärke hielt einem Druck von 100 Atm stand. Zum schnelleren und sicheren Montieren wurde die Membran zunächst in einem Paßstück fixiert, und dieses dann zwischen Druck- und Unterdruckteil eingefügt. Das Paßstück war innen zum Unterdruckteil hin abgerundet worden, um ein Reißen der Membran an scharfen Kanten zu vermeiden.

Der Unterdruckteil wurde zunächst auf etwa 10^{-2} Torr evakuiert und dann mit dem vorgemischten Gas (20% Wasserstoff und 80% Krypton) auf Drucke von einigen Torr gefüllt. Da das aus der Wandbelastung frei werdende Gas innerhalb von 24 Std nur einen Druckanstieg auf 1 Torr ergab, konnte die dadurch bedingte Verunreinigung wegen der kurzen Wartezeiten vernachlässigt werden.

Da Verunreinigungen die Schallgeschwindigkeit des Wasserstoffs erheblich beeinflussen, wurde auch der Druckteil zuerst evakuiert und unmittelbar danach über ein Reduzierventil aus einer üblichen Druckflasche mit Wasserstoff gefüllt. Bei etwa 100 Atm platzte die Membran von selbst.

b) Hilfsapparaturen. Zur Messung der Geschwindigkeit der ankommenden und der reflektierten Stoßwelle wurde ihr Eigenleuchten in Abhängigkeit von Ort und Zeit photographisch registriert. Zu diesem Zweck konnte das Rohrende durch ein seitliches Fenster auf einen Spalt und dieser wiederum auf eine Filmtrommel abgebildet werden, die mit 132 Hz rotierte.

Neben dieser photographischen Methode wurde die Stoßwellengeschwindigkeit auch auf photoelektrischem Wege gemessen. Zu diesem Zweck nahm ein Photomultiplier das Leuchten der Stoßwelle durch zwei Fenster auf, die im Abstand von 50 cm am Rohr angebracht worden waren. Die beiden Lichtimpulse wurden zeitlich getrennt auf einem Oszillographenschirm sichtbar gemacht und photographisch festgehalten. Da ein Synchronisieren des Kamera-Verschlusses wegen der kurzen Zeiten nicht möglich war, wurde der Elektronenstrahl durch Reißen eines Kontaktstreifens, der über die Membran gespannt war, kurzzeitig hell gesteuert.

Durch eines der seitlichen Fenster ließ sich weiterhin das Rohrende mit Hilfe eines Spiegelsystems so auf den Spalt eines Spektrographen abbilden, daß die Rohrachse parallel zum Spalt lag. So konnten mit einer Aufnahme verschiedene Orte entlang der Rohrachse erfaßt werden.

Als Spektrograph fand ein Steinheil 3-Prismen-Glas-Spektrograph mit einer Öffnung 1:10 Verwendung, der im blauen eine Dispersion von 15 Å/mm hatte. Als Aufnahmematerial diente Hauff-Pancrosin 17/10 DIN. Wegen der kurzen Belichtungszeit wurde in Strobodin entwickelt, das von der Firma *Faber* speziell für Elektronenblitzaufnahmen erhältlich ist.

Zur Herstellung der Intensitätsmarken mußte eine der Stoßwellendauer gleiche Belichtungszeit gewählt werden. Deshalb diente als Lichtquelle ein Elektronenblitz, dessen Leuchtdauer von $3 \cdot 10^{-4}$ sec durch Parallelschalten zweier Blitzröhren noch um einen Faktor 2 herabgesetzt werden konnte. Der Elektronenblitz lieferte ein nur von wenigen Linien durchsetztes kontinuierliches Spektrum. Zur gleichmäßigen Ausleuchtung des Spektrographenspaltes strahlten die Blitzlampen einen MgO-Schirm an, der seinerseits wieder auf den Spalt des Spektrographen abgebildet wurde. Unmittelbar vor dem Spalt befand sich ein Platin-Stufenfilter, dessen Wellenlängenabhängigkeit photoelektrisch vermessen worden war.

Die spektrale Plattenempfindlichkeit wurde mit Hilfe eines Kohlebogens als Normalstrahler (nach EULER⁵) bei einer Belichtungszeit von $1,5 \cdot 10^{-4}$ sec ermittelt.

Ergebnisse

Mit den Werten $T_1 = T_4 = 300^\circ \text{ K}$, $p_4 = 100 \text{ Atm H}_2$ und $p_1 = 28 \text{ Torr}$ Gasgemisch Krypton (80%) und Wasserstoff (20%) ergibt sich bei einer gemessenen Geschwindigkeit der reflektierten Stoßwelle von $U_R = 6,9 \cdot 10^4 \text{ cm/sec}$ die Temperatur $T_5 = 8600^\circ \text{ K}$ sowie $p_5 = 2,95 \cdot 10^7 \text{ dyn/cm}^2$, mit den Teilchenzahlen pro cm^3

$$\begin{array}{lll} n_e = 4,8 \cdot 10^{16} & n_{\text{H}} = 8,3 \cdot 10^{18} & n_{\text{H}^+} = 3,9 \cdot 10^{15} \\ n_{\text{H}^-} = 1,45 \cdot 10^{14} & n_{\text{Kr}} = 1,66 \cdot 10^{19} & n_{\text{Kr}^+} = 4,4 \cdot 10^{16}. \end{array}$$

Der mit diesen Werten berechnete Verlauf der Kontinua ist in Fig. 5 wiedergegeben. Die mit Σ bezeichnete Kurve gibt die Summe aller Kontinua.

Das experimentell gewonnene Spektrum zeigt eine starke kontinuierliche Strahlung, aus der nur wenige Linien hervortreten. Diese sind im wesentlichen dem Krypton und der Balmer-Serie des Wasserstoffs zuzuschreiben. H_β ist stark verbreitert, H_γ ist gerade noch zu ahnen, während die höheren Linien im Kontinuum untergehen. Als Verunreinigung treten einige Linien des Ca I und Ca II zum Teil in Selbstumkehr auf. Im gesamten Spektrum ist jedoch in weiten Bereichen das ungestörte Kontinuum erkennbar. Diese Stellen wurden für die Auswertung

⁵ EULER, J.: Ann. d. Phys. (6) **11**, 203 (1953).

herangezogen. Mit Hilfe der für verschiedene Wellenlängen bestimmten Schwärzungskurven sowie durch Anschluß an die spektrale Energieverteilung des Kohlebogens wurde die Intensität I_ν der kontinuierlichen Strahlung in Abhängigkeit von der Frequenz gewonnen. Der Verlauf des Kontinuums nach Abzug der störenden Linien ist in der Fig. 6 dargestellt.

Man erkennt, daß I_ν von $\nu = 5,3 \cdot 10^{14}$ bis $6,8 \cdot 10^{14}$ ($\lambda = 5700$ bis 4400 \AA) abfällt und den für das H⁻-Kontinuum geforderten Verlauf zeigt. Dann steigt das Kontinuum jedoch an und liegt bei $\nu = 7,3 \cdot 10^{14}$ ($\lambda = 4100 \text{ \AA}$) um etwa 25 % höher als erwartet.

Es liegt nahe, diesen Anstieg auf das Ineinanderlaufen der verbreiterten Terme des Wasserstoffs bei hohen Elektronendrücken und das damit verbundene Vorrücken des Balmer-Sprungs zurückzuführen.

Nach INGLIS und TELLER⁶ besteht zwischen der Hauptquantenzahl n_m der letzten, gerade noch getrennt erkennbaren Linie und der Teilchendichte N der störenden Elektronen und Ionen die Beziehung

$$\lg N = 23,26 - \left. \begin{array}{l} \\ - 7,5 \lg n_m. \end{array} \right\} \quad (20)$$

Verbreiternd auf die Linien des Wasserstoffs wirken die Ionen H⁺, H⁻ und Kr⁺ und wegen der großen Dichte auch die Elektronen.

Summiert man über die Teilchenzahlen und geht damit in die Formel (20) ein, so erhält man ein n_m zwischen 6 und 7 in ungefährer Übereinstimmung mit dem Experiment.

⁶ INGLIS, D. R., u. E. TELLER: *Astrophys. J.* **90**, 439 (1939).

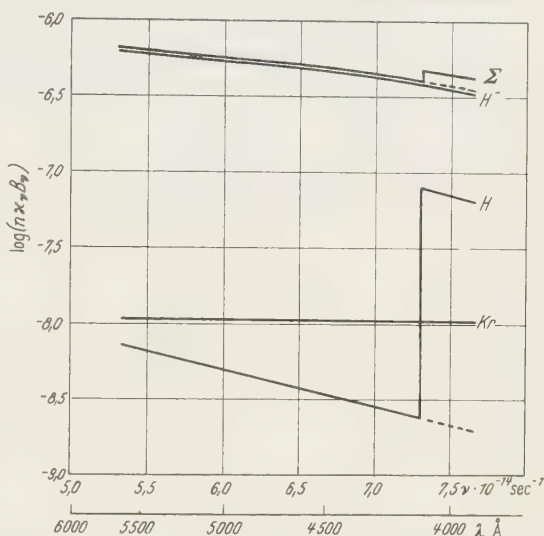


Fig. 5. Theoretischer Verlauf der verschiedenen Kontinua für die dem Experiment entsprechenden Teilchenzahlen

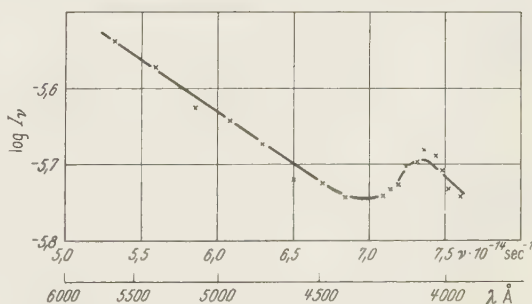


Fig. 6. Experimentell gefundener Verlauf des Gesamtkontinuums

Der Anstieg darf also seiner Lage nach als vorgerückter Balmer-Sprung gedeutet werden.

Um auch die Größe des Intensitätssprunges abzuschätzen, muß jetzt in Gl. (18) über alle $u_n < u + u_{n_m}$ summiert werden. Entsprechend $n_m = 6$ ist die Summe für $\lambda = 4110 \text{ \AA}$ bis u_2 zu erstrecken, während dieses Glied üblicherweise erst ab $\lambda = 3647 \text{ \AA}$ mitzunehmen ist. Das κ_v läßt sich jetzt leicht berechnen. Die daraus resultierende Intensität ist in Fig. 5 mit eingetragen.

Die obere, mit Σ bezeichnete Kurve dieser Figur gibt den spektralen Verlauf des zu erwartenden Kontinuums an, das sich aus der Summe

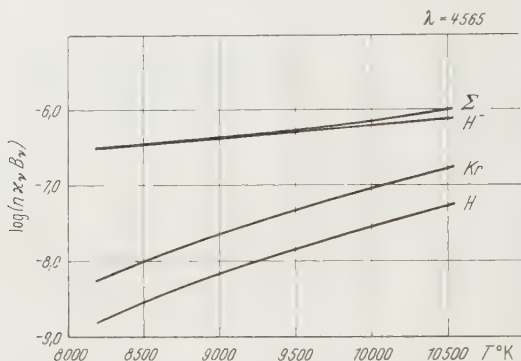


Fig. 7. Theoretische Temperaturabhängigkeit der einzelnen Kontinua

von H^- -Kontinuum, Kr-Kontinuum und H-Kontinuum mit vorgerücktem Balmer-Sprung zusammensetzt. Der Balmer-Sprung müßte sich in einem Intensitätssprung um etwa 20% bemerkbar machen. Der im Experiment gefundene Intensitätsanstieg von 25% ist durchaus in Übereinstimmung mit der Theorie. Wäre das H^- -Kontinuum nicht vorhanden, so würde die Intensitätsänderung über dem Balmer-Sprung einen Faktor 30 betragen. Die Tatsache, daß nur eine Änderung um 25% gefunden wurde, darf als ein weiterer Beweis dafür betrachtet werden, daß das übrige Kontinuum dem negativen Wasserstoffion zugeschrieben werden muß.

Die optische Dicke der im Stoßwellenrohr leuchtenden Schicht wurde zu $\kappa_v \cdot n \cdot l = 2 \cdot 10^{-2}$ ermittelt; das H^- -Kontinuum wurde also aus optisch dünner Schicht emittiert. Die absolute Intensität des gefundenen Kontinuums ist daher in Übereinstimmung mit den von der Theorie für das H^- -Kontinuum erwarteten Werten.

Ein besonderer Vorteil des Stoßwellenrohres liegt in der Möglichkeit, die Temperatur in der Stoßwelle durch Änderung des Ausgangsdruckverhältnisses in gewissen Grenzen variieren zu können. Es wurde daher in weiteren Versuchsserien die Abhängigkeit der gefundenen Kontinua

von der Temperatur untersucht. Dabei erwies es sich als zweckmäßig, den Druck im Hochdruckteil, p_4 , konstant zu halten und allein den Absolutdruck p_1 im Unterdruckteil zu variieren. In diesem Falle ist nämlich in der reflektierten Stoßwelle die Gesamtteilchenzahl im ganzen Temperaturbereich nahezu konstant.

Für die so variierten Druckverhältnisse sind die Intensitäten der erwarteten Kontinua der einzelnen Bestandteile H, Kr und H⁻ in Fig. 7 dargestellt. Die obere mit Σ bezeichnete Kurve gibt die Summe

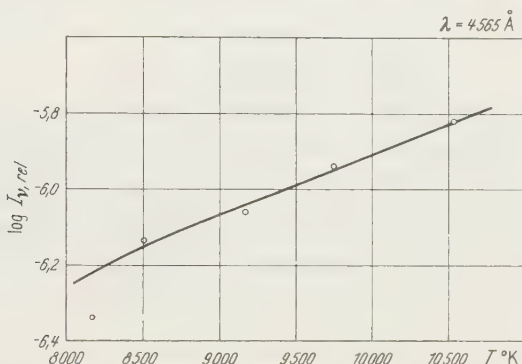


Fig. 8. Experimentell gefundene Temperaturabhängigkeit des Gesamtkontinuums

aller Kontinua an. Bei einer Temperatur von 8200° K ist das H⁻-Kontinuum um einen Faktor 45 stärker als die störenden H- und Kr-Kontinua, während bei höheren Temperaturen der Anteil der letzteren auf etwa 30% der Gesamtstrahlung ansteigt.

Die Temperatur wurde wie vorher aus einer Geschwindigkeitsmessung der reflektierten Stoßwelle bestimmt. Der im Experiment gefundene Anstieg von 0,4 im $\lg I_{v, \text{rel}}$ (s. Fig. 8) entspricht mit aller nur wünschenswerten Genauigkeit dem berechneten Verlauf.

Herrn Professor Dr. W. LOCHTE-HOLTGREVEN möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stetes förderndes Interesse danken, ebenso danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Überlassung des Spektrographen, des Krypton-Gases, des Oszillographen und des Registrierphotometers.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

Eine Erweiterung der Townsendschen Näherungsformel für die Ionisierung im homogenen elektrischen Feld

Von

H. NEU

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 19. Juni 1958)

Die Townsendsche Näherungsformel $\alpha/p = A e^{-Bp/X}$ für die Ionisierung eines Gases durch Elektronen unter dem Einfluß der elektrischen Feldstärke X ist nur in einem engen Feldstärkebereich brauchbar. Durch Einführung eines zusätzlichen Parameters wird die Approximation wesentlich verbessert und der Geltungsbereich nach kleinen Feldstärken hin erweitert. Die Voraussetzungen für eine Erweiterung nach größeren Feldstärken hin werden untersucht. Es gelingt, eine halbempirische Näherungsformel anzugeben für den räumlichen Mittelwert der Ionisierung durch ein Elektron, das in einem homogenen Feld eine Potentialdifferenz U durchlaufen hat. Diese Formel umfaßt außer dem Fall stationärer Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen und daher räumlich konstanter Ionisierung auch stärkere Felder mit nicht stationärer Geschwindigkeitsverteilung und ortsabhängiger Ionisierung.

1. Einleitung

Beim elektrischen Nahdurchschlag und im Kathoden-Dunkelraum einer Glimmentladung treten Feldstärken auf, bei denen der α -Koeffizient, also die Zahl der pro Wegeinheit in Feldrichtung durch Stoß eines Elektrons erzeugten Ionen, sowohl von der örtlichen Feldstärke als auch von der insgesamt vom Elektron durchlaufenen Potentialdifferenz abhängt^{1,2}. Für diese Feldstärken geben die bekannten *Townsendschen Ionisierungsfunktionen** keine oder sehr ungenaue Werte für α , da bei den Messungen die Abhängigkeit von der durchfallenen Potentialdifferenz nicht berücksichtigt wurde. Setzt man andererseits α gleich der *differentiellen Ionisierung* bei einer Geschwindigkeit, die der durchfallenen Potentialdifferenz entspricht, so bleibt der Umweg der Elektronen und die Änderung ihrer Geschwindigkeit durch unelastische Stöße unberücksichtigt und die Werte sind meist viel zu klein.

Da gerade dieser Feldstärkebereich in der *Theorie der Glimmentladungen* eine wichtige Rolle spielt, dürfte hier eine halbempirische Näherungsformel in der Art der bekannten Townsendschen Formel aus

* TOWNSENDS α -Koeffizient, vgl. auch LOEB, L.B.: Basic Processes of Gaseous Electronics. 1955.

¹ SEELIGER, R.: Physik der Gasentladungen. 1934.

² SCHERZER, O.: Arch. Elektrotechn. **33**, 207 (1939).

zwei Gründen von Nutzen sein. Einmal kann man hoffen, durch eine Interpolation zwischen den bekannten Grenzfällen, den Townsendschen Funktionen und der differentiellen Ionisierung, zu genaueren Zahlenwerten zu kommen, als es durch die schwierige Berechnung aus den Elementarprozessen möglich ist. Zum anderen ist es angenehm, in der Theorie der Glimmentladung über eine die Ionisierung beschreibende *analytische Funktion* verfügen zu können. Unser Ziel ist deshalb eine Erweiterung der Townsendschen Formel für einen möglichst großen Feldstärkebereich, in dem auch die obengenannten Feldstärken enthalten sind.

2. Die mittlere Ionisierung

Für die rechnerische Behandlung vieler Gasentladungen ist es ausreichend, wenn man die mittlere Ionisierung $\bar{\alpha}$ eines Elektrons in einem homogenen Feld bestimmter Stärke und Ausdehnung kennt. Denken wir uns an zwei unendlich ausgedehnte Platten mit dem Abstand l eine Potentialdifferenz U gelegt, so wird für ein Elektron, das von der Kathode ausgeht und in Richtung z zur Anode wandert, die *mittlere Ionisierung* als der räumliche Mittelwert definiert:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{l} \int_0^l \alpha dz. \quad (1)$$

Im allgemeinen ist die Ionisierung α eine Funktion von U , l und z , die mittlere Ionisierung $\bar{\alpha}$ eine Funktion der Feldstärke $X = U/l$ und der Spannung U . Wir beschränken uns im folgenden auf kleine Trägerdichten; α und $\bar{\alpha}$ sind deshalb bei gegebenem U und X dem Druck p proportional.

Ist λ_m der Weg, den ein Elektron mit für Anregung und Ionisierung günstiger Energie* zwischen zwei unelastischen Stößen im Mittel zurücklegt, so lassen sich *zwei Grenzfälle* unterscheiden:

a) Ist X/p so klein, daß die zwischen zwei unelastischen Stößen im Mittel durchlaufene Potentialdifferenz $\lambda_m X/u$ (u = Umwegfaktor) klein ist gegenüber der Ionisierungsspannung U_I des Gases, so ist die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen praktisch stationär, d.h. nur von X/p und nicht wesentlich vom Ort abhängig** und $\bar{\alpha}$ ist identisch mit α . Wir sprechen dann von „*feldstärkeabhängiger Ionisierung*“.

b) Ist X/p so groß, daß $\lambda_m X/u \gg U_I$ wird, so ist die Geschwindigkeit der Elektronen und damit ihre Ionisierungsfähigkeit fast nur noch von der durchlaufenen Potentialdifferenz abhängig. Es liegt dann „*spannungsabhängige Ionisierung*“ vor.

* Bei dieser Energie möge die Summe der Anregungs- und Ionisierungs-Querschnitte ein Maximum haben.

** Wir nehmen an, daß $U \gg U_I$ ist, so daß sich die Störung der Geschwindigkeitsverteilung an der Kathode vernachlässigen läßt.

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, für $\bar{\alpha}$ eine analytische Darstellung zu finden, die auch im Übergangsbereich zwischen feldstärkeabhängiger und spannungsabhängiger Ionisierung die Abhängigkeit von X/p und U in guter Näherung wiedergibt. Auf dem Weg zu diesem Ziel ergab sich zunächst eine Verbesserung der Townsendschen Formel für den Bereich der feldstärkeabhängigen Ionisierung.

3. Eine verbesserte Townsend-Formel für feldstärkeabhängige Ionisierung im homogenen Feld

Zur Berechnung der Ionisierung in elektrischen Feldern verwendet man meist die gemessenen Townsendschen Ionisierungsfunktionen α/p in Abhängigkeit von X/p oder die aus ihnen abgeleiteten *Philips-Funktionen*³ $\eta = \alpha/X$ oder ihren Reziprokwert, die *Stoletow-Funktionen*³ $S = 1/\eta = X/\alpha$. Demnach ist S die Potentialdifferenz, die ein Elektron

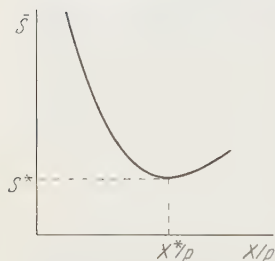


Fig. 1. Schematischer Verlauf der Stoletow-Funktion $\bar{S} = X/\bar{\alpha}$

in dem bestimmten Teil der Entladung im Mittel durchlaufen muß, um ein Ion zu erzeugen³. S unterscheidet sich im Bereich der feldstärkeabhängigen Ionisierung nur wenig von der auf den gesamten Entladungsraum bezogenen Größe $\bar{S} = X/\bar{\alpha}$, deren Abhängigkeit von der Feldstärke Fig. 1 schematisch zeigt. Wir bezeichnen das Minimum von \bar{S} mit S^* und die dazugehörige Feldstärke mit X^* .

In der Townsendschen Näherungsformel

$$\frac{\alpha}{p} = A e^{-B p/X} \quad (2)$$

werden üblicherweise die beiden Konstanten A und B so gewählt, daß die Formel die gemessenen Werte von X^* und S^* richtig wiedergibt⁴, daß also gilt: $X^*/p = B$ und $S^* = 2,72 B/A$; X^*/p und S^* werden als die beiden *Stoletow-Konstanten*⁴ bezeichnet.

Da in Formel (2) nur zwei Parameter zur Verfügung stehen, um die speziellen Eigenschaften der einzelnen Gase zu beschreiben, kann diese Formel zunächst nur in der Umgebung eines Meßpunktes, üblicherweise bei X^* , die gemessenen α -Funktionen annähern. Daß (2) darüber hinaus bei den Molekülgasen in einem recht großen Feldstärkebereich noch gut approximiert, ist als ein glücklicher Zufall zu werten. Bei den Edelgasen verläuft die \bar{S} -Funktion im Minimum wesentlich flacher als bei den Molekülgasen, und die Approximation ist ziemlich schlecht.

Will man die verschieden starke Krümmung im Minimum berücksichtigen, so muß man neben S^* und X^*/p noch eine dritte Konstante c

³ LOEB, L. B.: Handbuch der Physik, Bd. 22, S. 445. 1956.

⁴ ENGEL, A. V.: Handbuch der Physik, Bd. 21, S. 504. 1956.

eingeführen. Als *neue Näherungsformel* soll deshalb vorgeschlagen werden:

$$\bar{S} = S^* \left(\frac{X}{X^*} \right)^c \exp \left(c \frac{X^*}{X} - 1 \right). \quad (3)$$

In der Townsendschen Schreibweise bedeutet dies:

$$\frac{\bar{\alpha}}{p} = \frac{\alpha^*}{p} \left(\frac{X}{X^*} \right)^{1-c} \exp \left(c \frac{X^*}{X} - 1 \right). \quad (4)$$

Hierbei ist $\alpha^* = \bar{\alpha}(X^*/p) = X^*/S^*$. Die neue Formel läßt das Minimum von \bar{S} bei $X = X^*$ bestehen. Sie geht im Falle $c = 1$ in die Townsendsche Formel (2) über.

Tabelle 1. Charakteristische Konstanten und prozentuale Abweichungen

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	H ₂	N ₂	
X^*/p	50	90	200	220	300	150	350	V (cm Torr) ⁻¹
S^*	85	67	45	41	38	65	78	V
α^*/p	0,59	1,34	4,45	5,4	7,9	2,3	4,5	(cm Torr) ⁻¹
c	0,26	0,21	0,29	0,31	0,34	0,81	0,66	
$\Delta_{0,15}$		0	+4	+2	+5	0	+13	%
$\Delta_{0,2}$		-2	-3	-2	-6	+2	-5	%
$\Delta_{0,5}$	-4	0	-3	-5	-6	-1	-2	%
Δ_2	-2	-5	-6	-5	-3	-19	-6	%

In Tabelle 1 geben wir für einige Gase die Werte von X^*/p , S^* bzw. α^*/p und c an, mit denen eine gute Wiedergabe der gemessenen Kurven in einem Feldstärkebereich von etwa $0,15 X^*/p$ bis $2 X^*/p$ erreicht wird. Dabei sind $\Delta_{0,15}$ bis Δ_2 die prozentualen Abweichungen der errechneten Werte bei $0,15 X^*/p$ bis $2 X^*/p$ von den Meßwerten für reine Edelgase⁵ und⁶ für H₂ und N₂. Die geringe Brauchbarkeit der Townsend-Formel (2) für Edelgase wird in der starken Abweichung der c -Werte vom Wert eins deutlich.

4. Der Gültigkeitsbereich der verbesserten Townsend-Formel

Eine Erweiterung der Townsendschen Formel auf größere Feldstärken macht eine genauere Untersuchung darüber notwendig, bis zu welchen Feldstärken die mittlere Ionisierung $\bar{\alpha}$ noch vorwiegend von der Feldstärke X und nur wenig von der Spannung U abhängt. Wir geben deshalb zunächst eine qualitative Erklärung des Verlaufs von $\bar{S} = \bar{S}(X/p)$.

In Fig. 2a ist der *Ionisierungsaufwand* W in Abhängigkeit von der Energie E eines Elektrons aufgetragen. Man versteht unter dem Ionisierungsaufwand bekanntlich den Energiebetrag, den im Mittel ein Elektron aufwenden muß, um primär oder sekundär ein Ion zu erzeugen⁶.

⁵ DRUYVESTYEN, M., u. F. FENNING: Rev. Mod. Phys. **12**, 87 (1940).

⁶ ENGEL, A. V., u. M. STEENBECK: Elektr. Gasentladungen **1** (1934).

Der Verlauf von $W(E)$ erklärt sich aus den Anregungs- und Ionisierungswahrscheinlichkeiten. In der schematischen Darstellung der Fig. 2b bedeutet q_I den Ionisierungsquerschnitt, q_B den Bremsquerschnitt (Summe von Anregungsquerschnitt q_A und Ionisierungsquerschnitt q_I). Der Ionisierungsaufwand ist in grober Abschätzung $W \approx E_I q_B / q_I$, wenn

$E_I = eU_I$ die Ionisierungsenergie ist. Liegt die Energie des Elektrons nur wenig über der Ionisierungsenergie, so kommen viel mehr Anregungen als Ionisierungen vor, der Ionisierungsaufwand ist deshalb hoch. Je größer die Energie des Elektrons wird, um so stärker treten die Ionisierungen neben den Anregungen hervor, um so „billiger“ wird also für ein Elektron die Erzeugung eines Ions.

Der Begriff des Ionisierungsaufwandes, der zunächst für ein Elektron im feldfreien Raum definiert ist, läßt sich ohne Schwierigkeit auf Elektronen im elektrischen Feld übertragen⁶. Die Gesamtzahl aller Elektronen in der Volumeneinheit möge eine Energieverteilung $f(E)$ mit der mittleren Energie \bar{E} haben. Der über alle Elektronen gemittelte Ionisierungsaufwand $\bar{W}(\bar{E})$ wird dann bei allen in Betracht kommenden Energieverteilungen (z.B. Maxwell-Verteilung) einen ähnlichen Verlauf zeigen wie $W(E)$. Die Energieverteilung $f(E)$ und die mittlere Energie \bar{E} hängen von der Feldstärke X/p ab. Sicher gilt $d\bar{E}/dX > 0$. Daraus folgt, daß $\bar{W}(\bar{E}(X/p)) = \bar{W}(X/p)$ ebenso monoton abfällt wie $W(E)$. Der mittlere Ionisierungsaufwand \bar{W} nimmt also mit wachsender Feldstärke ab und strebt für große X/p einem konstanten Wert zu (Fig. 2c).

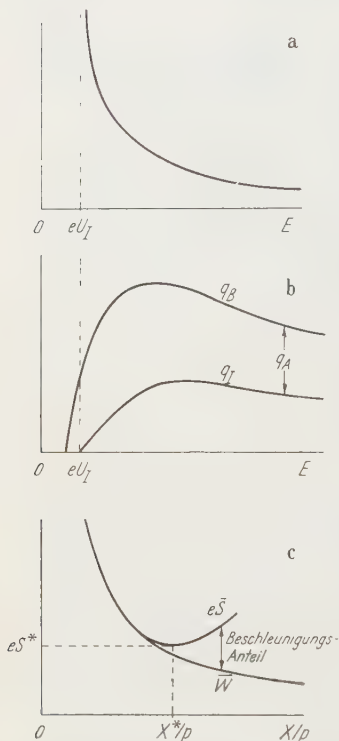


Fig. 2. a Ionisierungsaufwand W eines Elektrons der Energie E , schematisch. b) Bremsquerschnitt $q_B = q_I + q_A$ und Ionisierungsquerschnitt q_I , schematisch. c) Mittlerer Ionisierungsaufwand \bar{W} im Vergleich zur Stoletow-Funktion \bar{S} nach Fig. 1

Im Gegensatz zu \bar{W} gibt die in Fig. 1 dargestellte Funktion \bar{S} nicht an, wieviel Energie ein Elektron im Mittel je Ion *verbraucht*, sondern wieviel Energie das Elektron im Mittel je Ion aus dem Feld *aufnimmt*. Sobald die mittlere Energie des Elektrons das Maximum von $q_B(E)$ überschreitet, führt eine weitere Steigerung der Energie zur Verminderung der Bremsung. Das Elektron kann dann die im Feld gewonnene Energie nicht mehr restlos durch Stöße abgeben; es wird deshalb zusätzlich *beschleunigt*³. Das heißt aber, daß das Elektron oberhalb

einer gewissen Feldstärke außer dem Energiebetrag \bar{W} noch einen Anteil für die ansteigende kinetische Energie aus dem Feld aufnimmt, der mit wachsender Feldstärke größer wird (Fig. 2c).

Der Verlauf von \bar{S} in Fig. 1 erklärt sich demnach so: Ist die Feldstärke klein gegen X^* , so sind die Ionen „*teuer*“ wegen des großen Ionisierungsaufwandes; die Energie wird vorwiegend in Anregung umgesetzt. Ist die Feldstärke merklich größer als X^* , so ist zwar der Ionisierungsaufwand relativ klein, aber die im Feld gewonnene Energie wird zu einem erheblichen Teil zur Vergrößerung der kinetischen Energie verwendet, die Ionen sind wieder „*teuer*“. Nur bei Feldstärken nahe X^* treten Anregung und Beschleunigung so weit zurück, daß sich ein Minimum von \bar{S} ausbilden kann.

Man kann eine grobe Abschätzung der Größen X^*/p und S^* vornehmen: Sieht man davon ab, daß die Bahnen der Elektronen im Feld im allgemeinen nicht geradlinig sind — bei Elektronen mit Energien über 100 eV ist der Umwegfaktor nur wenig größer als eins —, so ist im *Gleichgewicht* zwischen aufgenommener und abgegebener Energie $X \approx q_B N U_I$. Dabei ist N die Zahl der Atome in der Volumeneinheit. Gleichgewicht ist nicht mehr möglich, wenn die Feldstärke größer als $X^* \approx q_{B\max} N U_I$ wird, wobei $q_{B\max}$ den Maximalwert von q_B bedeutet*. Der Minimalwert S^* von \bar{S} ist somit, da die Maxima von q_I und q_B bei benachbarten Energien liegen, $S^* \approx X^*/(N q_{I\max}) \approx U_I q_{B\max}/q_{I\max}$.

Da die Energieverteilung der Elektronen bei der Feldstärke X^* schon merklich *instationär* ist**, hängt die zu X^* gehörige mittlere Energie der Elektronen nicht nur von der Feldstärke ab, sondern auch von der durchlaufenen Potentialdifferenz U . Von dieser Abhängigkeit werden auch die Größen X^* und S^* beeinflusst. Die *Stoletow-, Konstanten* X^* und S^* sind also genau genommen Funktionen von U . Aus Überlegungen zur Kinetik, auf deren Wiedergabe hier verzichtet werden muß, geht hervor, daß S^* für mittlere Spannungen schwach mit U anwächst und X^* schwach mit U abnimmt. Die Formeln (3) und (4) und die Werte aus Tabelle 1 können fast in allen praktisch vorkommenden Fällen ohne Berücksichtigung der Spannungsabhängigkeit bis zu etwa $X = 2X^*$ verwendet werden.

* Die Überlegung wird identisch mit der klassischen Townsendschen Ableitung von (2), wenn man $(N q_{B\max})^{-1}$ mit der gaskinetischen mittleren freien Weglänge λ_e für Elektronen identifiziert, was natürlich unseren heutigen Vorstellungen nicht voll entspricht.

** Jede Energieverteilung der Elektronen in einem elektrischen Feld ist prinzipiell instationär, da es bei noch so kleinen Feldstärken immer einigen Elektronen gelingt, über das Maximum von q_B so weit hinwegzukommen, daß sie nicht mehr genügend stark abgebremst werden können. Diese Instationarität ist aber für $X \ll X^*$ vernachlässigbar.

5. Die spannungsabhängige Ionisierung

Nach den Überlegungen des vorigen Abschnitts hängt für $X \gg X^*$ die Ionisierung stark von der Spannung ab. Im *Grenzfall sehr großer Feldstärke* sind die unelastischen Stöße von untergeordneter Bedeutung. Die kinetische Energie der Elektronen ist in guter Näherung durch die durchfallene Potentialdifferenz φ gegeben. Da die Elektronen sich dann fast geradlinig in Richtung des Feldes bewegen, ist α in diesem Grenzfall

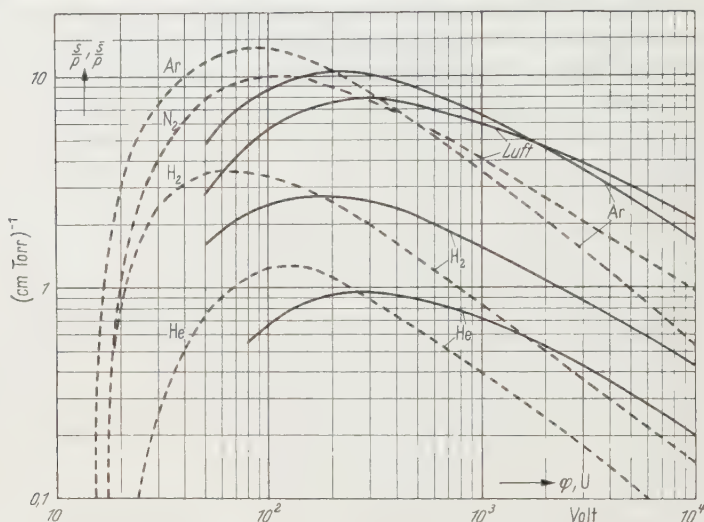


Fig. 3. Differentielle Ionisierung s (-----) für ein Elektron der Energie $e\varphi$ und mittlere Ionisierung \bar{s} (—) im homogenen Feld $X \gg X^*$ bei Durchlaufen einer Spannung U , berechnet nach (5)

identisch mit der differentiellen Ionisierung s eines $\frac{1}{2}$ Elektrons. Die *mittlere differentielle Ionisierung* ist analog (1) definiert als

$$\bar{s} = \frac{1}{l} \int_0^l s dz = \frac{1}{U} \int_0^U s(\varphi) d\varphi = \bar{s}(U). \quad (5)$$

Im Grenzfall sehr großer Feldstärke hängt $\bar{\alpha} = \bar{s}$ also nur noch von der Spannung U ab. Bei der Umformung des Integrals ist $d\varphi/dz$ konstant, also homogenes Feld, vorausgesetzt.

Tabelle 2. Maximale mittlere Ionisierung

	He	Ar	H ₂	N ₂ ≈ Luft	
\bar{s}_0/p . . .	0,97	10,4	2,7	7,9	(cm Torr) ⁻¹
U_0 . . .	270	200	175	280	Volt

In Fig. 3 sind für einige Gase $s(\varphi)$ und $\bar{s}(U)$ für das homogene Feld aufgetragen. Für die *maximale* mittlere Ionisierung \bar{s}_0 und die dazu-

gehörige Spannung U_0 entnimmt man der Figur die in Tabelle 2 aufgeführten Werte.

Die nach (5) definierte mittlere differentielle Ionisierung \bar{s} liefert nur für Feldstärken $X \gtrsim 10X^*$ annehmbare Näherungswerte. Im Bereich zwischen etwa $2X^*$ und $10X^*$ hängt die Ionisierung so stark von Feldstärke und Spannung gleichzeitig ab, daß weder (4) noch (5) brauchbare Werte ergeben. Wir werden versuchen, eine allgemeine Formel zu finden, die nicht nur den Übergangsbereich gut approximiert, sondern auch die Bereiche der Formeln (4) und (5) einschließt.

6. Eine allgemeine Näherungsformel für die mittlere Ionisierung

An eine allgemeine Funktion $\bar{\alpha} = \bar{\alpha}(X/p, U)$, die sowohl die feldstärkeabhängige Ionisierung, als auch die spannungsabhängige Ionisierung umfaßt, sind folgende *Forderungen* zu stellen:

1. Bei vorgegebener Spannung U soll die Funktion $\bar{S} = X/\bar{\alpha}$ für $X = X^*$ ein Minimum S^* besitzen; X^* und S^* sollen im Bereich mittlerer Spannung nur schwach von U abhängen und etwa die Größe von X^* und S^* aus Tabelle 1 haben.

2. Für $X \gg X^*$ soll $\bar{\alpha}$ in \bar{s} übergehen, wie es durch Fig. 3 gegeben ist.

3. Für $X \lesssim X^*$ soll $\bar{\alpha}$ nur wenig von U abhängen und im Bereich mittlerer Spannungen die gemessenen Townsendschen Ionisierungsfunktionen gut wiedergeben. Nach Möglichkeit soll $\bar{\alpha}$ im Grenzfall unendlich kleiner Feldstärke in (4) übergehen.

Keine der drei Forderungen wird durch eine einfache Addition von (4) und (5) erfüllt, da jede der beiden Formeln im Bereich ihrer Nichtzuständigkeit zu hohe Werte liefert. Eine der sich bietenden Möglichkeiten zur Erfüllung der Forderungen besteht darin, (4) und (5) erst mit geeigneten Faktoren zu versehen und dann zu addieren.

Aus bestimmten, erst später einsichtigen Gründen verwenden wir an Stelle von (4) den etwas allgemeineren Ansatz

$$\frac{\bar{\alpha}}{p} = C \left(\frac{X}{X_0^*} \right)^a \exp \left(-b \frac{X_0^*}{X} \right). \quad (6)$$

Hierbei ist X_0^* der Wert von X^* für die aus Tabelle 2 zu entnehmende Spannung U_0 , bei der die mittlere differentielle Ionisierung \bar{s} den größten Wert \bar{s}_0 erreicht; C , a und b sind noch frei wählbare Konstanten. Als nächstes multiplizieren wir (4a) mit $\exp(-hX/X_0^*)$, wobei h eine positive Zahl sein soll, damit der Beitrag von (6) im Bereich $X \gg X_0^*$ genügend zurücktritt.

Die rechte Seite der Formel (5) versehen wir aus ähnlichen Gründen mit dem Faktor $\exp(-kX_0^*/X)$, wobei k wieder positiv sein soll.

Unser Ansatz, der die gestellten Forderungen erfüllen soll, lautet somit:

$$\frac{\bar{\alpha}}{p} = C \left(\frac{X}{X_0^*} \right)^a \exp \left(-b \frac{X_0^*}{X} - h \frac{X}{X_0^*} \right) + \frac{\bar{s}}{p} \exp \left(-k \frac{X_0^*}{X} \right). \quad (7)$$

Die Konstante C legen wir durch den der Messung zugänglichen Funktionswert $\alpha_0^* = \bar{\alpha}(X_0^*/p, U_0)$ fest. Aus der Forderung 1, daß $d\bar{s}/dX = 0$ sein soll für $X = X_0^*$ und $U = U_0$, erhält man folgende Relation zwischen a , b , h und k :

$$(\alpha_0^* - \bar{s}_0/2,72)(a + b - h - 1)e^k = (1 - k)\bar{s}_0. \quad (8)$$

Diese Relation macht unsere Formel unübersichtlich, wenn wir nicht durch die Festsetzung $k = 1$ eine Verengung in Kauf nehmen. Mit $k = 1$ reduziert sich (8) auf $a = h + 1 - b^*$. Schreiben wir noch g für $1 - b$, so lautet unsere Näherungsformel jetzt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\bar{\alpha}}{p} &= \left\{ A \left(\frac{X}{X_0^*} \right)^{g+h} \exp \left(g \frac{X_0^*}{X} - h \frac{X}{X_0^*} \right) + \frac{\bar{s}}{p} \right\} e^{-X_0^*/X}, \\ A &= \left(2,72 \frac{\alpha_0^*}{p} - \frac{\bar{s}_0}{p} \right) e^{h-g}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

In der Formel (9) kommt die Spannungsabhängigkeit von $\bar{\alpha}$ durch die mittlere Ionisierung $\bar{s} = \bar{s}(U)$ zum Ausdruck, deren Verlauf über U aus Fig. 3 für einige Gase entnommen werden kann. Die Zahlenwerte von X_0^* und α_0^* können mit genügender Genauigkeit als X^* und α^* aus Tabelle 1 entnommen werden. Die Werte für \bar{s}_0 findet man in Tabelle 2. Frei wählbar sind noch die Parameter g und h .

Wir überprüfen, ob die drei gestellten Forderungen durch unsere Formel (9) erfüllbar sind:

1. Differenziert man $\bar{S} = X/\bar{\alpha}$ bei festgehaltenem U nach X , so ergibt sich

$$X^* = X_0^*; \quad (10)$$

$$S^* = S_0^* \left(1 - \frac{\bar{s}_0 - \bar{s}}{2,72 \alpha_0^*} \right)^{-1}. \quad (11)$$

Für mittlere Spannungen $U \approx U_0$ ist $\bar{s} \approx \bar{s}_0$, und wir können an Stelle von (11) auch näherungsweise schreiben

$$S^* = S_0^* \left(1 + \frac{\bar{s}_0 - \bar{s}}{2,72 \alpha_0^*} \right). \quad (12)$$

Da \bar{s} für $U \gtrsim U_0$ schwach mit der Spannung abnimmt, wächst also S^* , wie gefordert, schwach mit der Spannung an. Leider liegen keine Messungen vor, die zu überprüfen gestatten, wie gut die Ergebnisse (10)

* Hätten wir (4) als Bauelement verwendet an Stelle von (6), so wäre wegen $a = 1 - b$ die Vereinfachung von (8) durch $k = 1$ nur möglich gewesen mit $h = 0$; h soll aber größer als null sein.

und (12) als Näherung sind. Sollten spätere Messungen eine Verbesserung notwendig machen, so muß man einen der Parameter g und h nicht als Zahl, sondern als schwach mit U veränderliche Funktion ansetzen.

2. Für $X \gg X_0^*$ geht $\bar{\alpha}$ wie gefordert in \bar{s} über, da h eine positive Zahl sein soll. Von den beiden noch zur Verfügung stehenden Parametern g und h wirkt sich h stärker im Feldstärkebereich $X \approx 2X^*$ bis $10X^*$ aus. In diesem Bereich, in dem sich der Übergang von der feldstärke- zur spannungsabhängigen Ionisierung vollzieht, liegt auch der Maximalwert $\bar{\alpha}_{\max}$ von $\bar{\alpha}$. Hier bietet sich an, den Parameter h durch zukünftige Messungen von $\bar{\alpha}_{\max}$ festzulegen.

3. Um $\bar{\alpha}$ im Feldstärkebereich $X \lesssim X^*$ an die Townsendschen Messungen anzugleichen, steht noch der Parameter g zur Verfügung. Es zeigt sich, daß eine gute Angleichung nur dann erreicht und die Forderung weitgehender Spannungsunabhängigkeit nur dann erfüllt werden kann, wenn $\alpha_0^* \gtrsim \bar{s}_0$ ist. Nur dann überwiegt auch im Bereich mittlerer Spannungen der erste Summand in (9) den zweiten spannungsabhängigen Summanden \bar{s}/p in genügendem Maße. Wie der Vergleich der Werte von $\alpha^* \approx \alpha_0^*$ aus Tabelle 1 mit \bar{s}_0 aus Tabelle 2 erkennen läßt, können daraus Schwierigkeiten entstehen, vor allem bei Argon.

Im Grenzfall unendlich kleiner X geht (9) wegen $h > 0$ über in

$$\frac{\bar{\alpha}}{p} = A \left(\frac{X}{X_0^*} \right)^{g+h} \exp \left((g-1) \frac{X_0^*}{X} \right). \quad (13)$$

Diese Formel ist nur für $h=0$ mit (4) identisch. Die Annäherung wird also für kleine Feldstärken $X \ll X^*$ nur in Ausnahmefällen einen ähnlich hohen Grad wie bei (4) erreichen können. Da die Experimente für die Bestimmung der h -Werte noch nicht ausreichen, lassen sich auch die g -Werte vorerst noch nicht festlegen.

Eine für viele Zwecke ausreichende *vereinfachte Formel* erhält man aus (9), wenn man $g=h=0,5$ setzt. Das ergibt

$$\frac{\bar{\alpha}}{p} = \left\{ A \frac{X}{X_0^*} \exp \left(\frac{X_0^*}{2X} - \frac{X}{2X_0^*} \right) + \frac{\bar{s}}{p} \right\} e^{-X_0^*/X}. \quad (14)$$

Diese Formel enthält keine unbekannten Parameter mehr und interpoliert zwischen den Townsendschen Meßergebnissen in der Umgebung von X^* und der mittleren differentiellen Ionisierung \bar{s} nach Fig. 3. In Tabelle 3 sind $A = (2,72\alpha_0^* - \bar{s}_0)/p$ und X_0^* unter Benutzung der Werte aus den Tabellen 1 und 2 für einige Gase angegeben.

Darin bedeuten weiter $\bar{\alpha}_{\max}$ den nach (14) errechneten Maximalwert von $\bar{\alpha}$, $(X/p)_0$ die zu $\bar{\alpha}_{\max}$ gehörige Feldstärke. Die prozentualen Abweichungen Δ sind wie in Tabelle 1 zu verstehen, jedoch jetzt für $U=U_0$. Die hohe Abweichung bei Argon für $X=0,2X^*$ zeigt, daß dort die

Formel (14) unbrauchbar ist. Als günstiger Zufall ist die sehr gute Übereinstimmung bei H_2 zu werten. In Fig. 4 sind die für H_2 nach (14) mit A

Tabelle 3. Konstante und Abweichungen der Interpolationsformel (14)

	He	Ar	H_2	$N_2 = \text{Luft}$	
A	0,63	1,7	3,6	4,3	$(\text{cm Torr})^{-1}$
X_0^*/p . . .	50	200	150	350	$V (\text{cm Torr})^{-1}$
$\bar{\alpha}_{\text{max}}$. . .	1,1	10,4	4,1	8,2	$(\text{cm Torr})^{-1}$
$(X/p)_0$. . .	180	∞	450	1400	$V (\text{cm Torr})^{-1}$
$\Delta_{0,2}$		350	- 5	- 48	%
$\Delta_{0,5}$	+ 15	- 21	- 1	- 6	%
Δ_2	+ 15	9	13	- 4	%

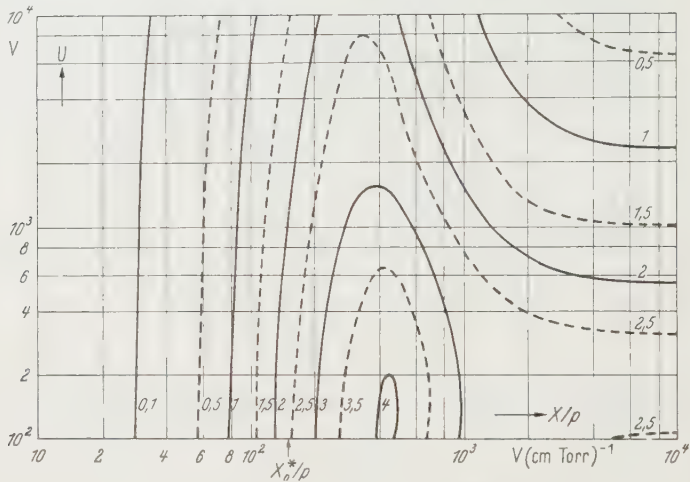


Fig. 4. Linien konstanter mittlerer Ionisierung $\bar{\alpha}$ in $(\text{cm Torr})^{-1}$ für H_2 , berechnet nach Formel (14) mit $A = 3,6 (\text{cm Torr})^{-1}$, $X_0^*/p = 150 V (\text{cm Torr})^{-1}$ und $\bar{s}(U)$ nach Fig. 3

und X_0^* nach Tabelle 3 errechneten Linien mit konstanter mittlerer Ionisierung $\bar{\alpha}$ aufgetragen. Man erhält hieraus einen Eindruck von dem auch für die anderen Gase gültigen Charakter der Funktion $\bar{\alpha}$.

7. Zusammenfassung der Ergebnisse

Für den Bereich der feldstärkeabhängigen Ionisierung wird eine verbesserte Formel (4) angegeben, die sich eng an die Townsendsche Formel anschließt und die auch für Edelgase die Meßwerte in einem großen Feldstärkebereich gut wiedergibt.

Für den Bereich der von Feldstärke und Spannung abhängigen Ionisierung wird eine allgemeine Näherungsformel (9) vorgeschlagen für den räumlichen Mittelwert der Ionisierung durch ein Elektron, das bei

konstanter Feldstärke X die Potentialdifferenz U durchläuft. Diese Formel enthält zwei noch unbekannte, durch spätere Messungen festzulegende Parameter. Gelingt es, diese Parameter experimentell zu bestimmen, so hat man damit eine analytische Funktion für $\bar{\alpha}$ gewonnen, die besonders in dem der Rechnung schwer zugänglichen Feldstärkebereich gleichzeitiger Feldstärke- und Spannungsabhängigkeit brauchbare Zahlenwerte liefert.

Für viele Zwecke wird man sich vorerst mit der aus (9) hervorgegangenen vereinfachten Formel (14) begnügen können, die zwar weniger genaue Werte liefert, aber keine unbekannten Parameter enthält. Auch Formel (14) umfaßt sowohl die feldstärke- wie die spannungsabhängige Ionisierung.

Herrn Professor Dr. O. SCHERZER danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse.

Aus dem Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Universität
Tübingen

Bestätigung der anomalen Energiebreiten in Elektronenstrahlen mit dem elektrostatischen Analysator*

(Kontinuierliche Registriermethode im Kaustik-Strahlengang)

Von

W. DIETRICH

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 13. Juni 1958)

Der im Kaustik-Strahlengang arbeitende elektrostatische Geschwindigkeitsanalysator¹ wird zur kontinuierlichen Registriermethode umgebaut, die es erlaubt, diesen vorher nur für eine einzige Spektralstelle gültigen optimalen Strahlengang für das ganze Spektrum anzuwenden und Energiespektren von Elektronen in linearem eV- und Intensitätsmaßstab zu registrieren.

Mit dieser Methode werden die Energieverteilungen von Elektronen aus der Wolfram-Kathode (2600° K) und der Bariumoxyd-Kathode (1460° K) bei einer Beschleunigungsspannung von 35 kV gemessen. Die Energiebreite der Verteilungen nimmt in Übereinstimmung mit den Messungen von H. BOERSCH² und eigenen früheren Untersuchungen³ mit steigender Strahlstromdichte zu. Die unsymmetrischen Ausgangsverteilungen bei kleinem Strahlstrom, die im wesentlichen durch die Temperatur bestimmt sind, gehen bei größeren Strahlstromdichten in erheblich breitere, symmetrische Gauß-Verteilungen über.

Als Auflösungsgrenze des Analysators kann hierbei 0,1 eV, als nachweisbare Empfindlichkeit 0,01 eV bei 35 kV angegeben werden.

I. Einleitung

In¹ war die Auflösung des elektrostatischen Geschwindigkeits-Ansalyators durch geeignete Linsendimensionierung und Verwendung des sog. Kaustik-Strahlengangs wesentlich verbessert worden. Dieser optimale Strahlengang gilt bei einem festen Abstand des Analysator-spalt es von der optischen Achse nur für ein bestimmtes U_L/U_K (U_L = Linsenspannung, U_K = der kinetischen Energie der in den Analysator einfallenden Elektronen entsprechende Spannung). Es hat damit nur eine Stelle im Elektronenspektrum optimale Schärfe, wie dies z.B. aus den Energieverlustspektren von Elektronen an Gasen³ hervorgeht. Ein

* Teil 3, Diss. Technische Hochschule Stuttgart, 1957.

¹ DIETRICH, W.: Z. Physik **151**, 519 (1958).

² BOERSCH, H.: Z. Physik **139**, 115 (1954).

³ DIETRICH, W.: Z. Physik **152**, 87 (1958).

breiteres Spektrum annähernd gleicher Schärfe kann aus mehreren Aufnahmen zusammengesetzt werden, bei denen der Kaustik-Strahlengang jeweils für eine andere Stelle im Spektrum eingestellt worden ist. Bei dem hier verwendeten Verfahren wird ein größerer Spektralbereich konstanter und besser Auflösung auf andere Weise erzielt. Zunächst wird der Kaustik-Strahlengang auf die Primärlinie des Spektrums eingestellt ($U_L/U_K = 1$). Senkt man nun das Linsenpotential kontinuierlich, so ist später für die Verlustlinie die Bedingung $U_L/U_K = 1$ ebenfalls erfüllt, d.h. jede Spektrallinie wandert in zeitlichem Nacheinander durch den optimalen Schärfepunkt (Fig. 1). In der Bildebene wird nun der Kaustik-Strahlengang im Abstand ϱ_k von der optischen Achse durch einen zweiten Feinspalt festgelegt, analog zum Registrierspalt eines Photometers. Es wird also das Spektrum nur an der Stelle maximaler Auflösung zur Registrierung durchgelassen*. Um lange Registrierzeiten und die Komplikation der mitbewegten Photoplatte zu vermeiden, registriert man am günstigsten über einen zwischengeschalteten Durchsichtleuchtschirm die zeitlich schwankende Lichtintensität mit einem Photomultiplier, dessen Photostrom nach Verstärkung mit einem Schreiber registriert wird. Man erhält auf diese Weise direkt ein intensitätsgetreues, hochaufgelöstes Energiespektrum in linearem eV-Maßstab auf dem Meßstreifen.

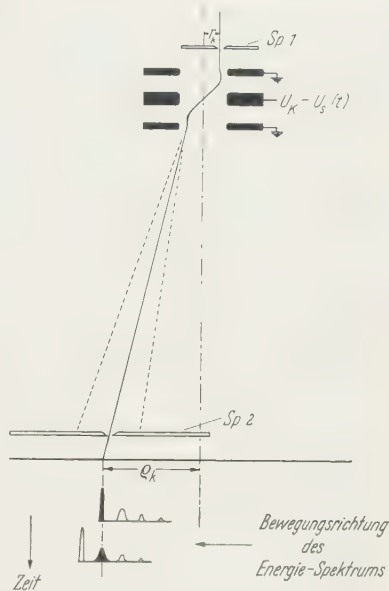


Fig. 1. Prinzip der kontinuierlichen Registrierungsmethode im Kaustik-Strahlengang. Das Spektrum wird an der Stelle des zweiten Spaltes durch den optimalen Schärfepunkt hindurchgeführt

* Dieses Registrierverfahren wurde erstmalig von G. MÖLLENSTEDT und W. DIETRICH^{4,5} realisiert. Siehe dazu auch die theoretischen Ausführungen von W. LIPPERT^{6,7}, L. MARTON⁸ u. Mitarb. benutzten ebenfalls eine Registriermethode, aber nicht den Kaustik-Strahlengang.

⁴ DIETRICH, W.: Vortrag, Jahrestagung der Dtsch. Ges. für Elektronenmikroskopie, Münster 1955.

⁵ MÖLLENSTEDT, G., u. W. DIETRICH: Optik **12**, 246 (1955).

⁶ LIPPERT, W.: Vortrag, Jahrestagung der Dtsch. Ges. für Elektronenmikroskopie, Münster 1955.

⁷ LIPPERT, W.: Optik **12**, 467 (1955).

⁸ MARTON, L., L. B. LEDER u. H. MENDLOWITZ: Energy Losses in Solids. Adv. Electronics **7**, 183 (1955).

Das Verfahren eignet sich, abgesehen von der Messung diskreter Energieverluste, besonders gut zur Registrierung der Energieverteilung im primären Elektronenstrahl. Nach den Messungen von H. BOERSCH² mit der Gegenfeldmethode ist bei hoher Stromdichte die Energieverteilung keine Maxwell-Verteilung mehr, sondern wesentlich breiter. Dies konnte in³ durch Auflösungsuntersuchungen mit dem Analysator bestätigt werden.

Mit der soeben beschriebenen Methode ist es möglich, die Energieverteilungen direkt zu registrieren und damit Aussagen über Form und Halbwertsbreiten zu erhalten.

II. Aufbau der Anlage

In die früher¹ beschriebene Analysatorapparatur wurde für das Registrierverfahren der zweite Feinspalt dicht über den Leuchtschirm

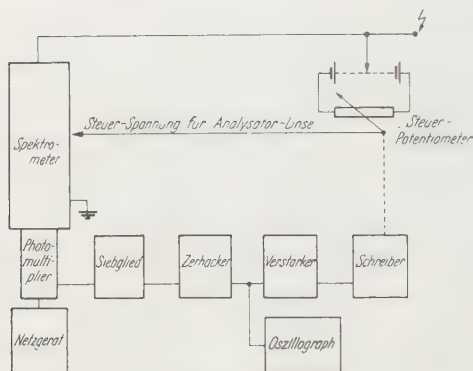


Fig. 2. Blockschaltbild des Registrierverfahrens

zu versehen. Der 11stufige Multiplier wurde von einem doppelt stabilisiertem Netzgerät gespeist; der vervielfachte Photostrom gelangte zu einem RC-Siebglied und von hier zu einem Zehnhacker. Am Zehnhackerausgang kontrollierte ein Oszillograph die erzeugte Rechteckspannung. Über einen regelbaren Wechselspannungsverstärker wurde sie auf den Schreiber (Type Bruel & Kjaer 2304) gegeben. Der Schreibermotor trieb über eine isolierte Welle auch das zur kontinuierlichen Änderung der Analysator-Linsenspannung benutzte Präzisionspotentiometer an. Geeichte Spannungsstufen dienten zur Festlegung des eV-Maßstabes auf dem Meßstreifen. Diese konnten gut reproduzierbar (Schwankung $< 0,2\%$) geschrieben werden, da ein Präzisionspotentiometer (Beckman Helipot A 0, 0,05 %) mit einer Linearitätsabweichung unter 0,05 % und ein Akkumulator guter Konstanz als Eichquelle verwendet wurden. Der Maßstab kann so auseinandergezogen werden, daß die Auswertung keine neuen Fehler bringt.

Der Fehler für die lineare Wiedergabe der Intensität des einfallenden Elektronenstrahls war sicher kleiner als 10%. Die Linearität konnte nicht für die gesamte Anordnung geprüft werden. Für die einzelnen Elemente seien einige Angaben gemacht.

Zwischen der Leuchtdichte B eines elektronenerregten Leuchtschirmes, der Stromdichte j und der Beschleunigungsspannung U_K besteht nach F. ECKART⁹ folgender Zusammenhang:

$$B = K \cdot j (U_K - U_0)^\alpha \quad (4)$$

mit $1 < \alpha < 3$, wobei die Konstante K nur für höhere Erregungsdichten noch von der Strahlstromdichte j abhängt, bei unserer Anwendung jedoch praktisch als konstant angenommen werden kann. U_0 ist die Schwellenspannung, von der ab der Leuchtschirm leuchtet (300 bis 2000 V). Aus Formel (4) geht also hervor, daß die Lichtintensität der Stromdichte proportional ist.

Für den verwendeten Multiplier wird ein Proportionalitätsfehler unter 5% bis zu einem Entnahmestrom von 1 mA angegeben. Als Linearitätsabweichung der aus Verstärker und Schreiber bestehenden Registrieranordnung wurden 2% gemessen.

Die lineare Dispersion der Analysatorlinse beträgt bei 35 kV in Höhe des zweiten Spaltes $200 \mu\text{eV}$. Durch die Öffnung des Registrierspaltes von 2 bis 4μ werden daher die Verteilungen um 0,01 bis 0,02 eV verbreitert wiedergegeben. Die Korngrenze der Photoplatte ist damit wesentlich unterschritten.

Der Registrierstreifen des Schreibers wurde vor jeder Messung in eV geeicht. Dies ist in Fig. 3 durch 0,4 eV-Stufen demonstriert, die bei Verwendung einer Bariumoxyd-Kathode gedruckt wurden. Bei langsamer Registriergeschwindigkeit wurden 0,4 V dann zugeschaltet, wenn die Mitte zwischen zwei Verteilungsmaximis erreicht worden war. Die Registrierung lief in Richtung von schnellen zu langsamen Elektronen ab. Die Unsymmetrie der Verteilung ist deutlich zu sehen.

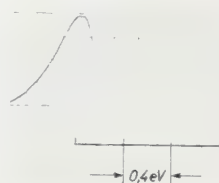


Fig. 3. Festlegung des eV-Maßstabes auf dem Registrierstreifen durch Schreiben von 0,4 eV-Eichmarken

III. Messung der Energieverteilungen von Elektronen aus der Wolfram-Kathode und der Bariumoxyd-Kathode

Für die in³ verwendete Wolfram-Kathode und Bariumoxyd-Kathode wurden die Energieverteilungen bei 35 kV Strahlspannung in Abhängigkeit vom Strahlstrom untersucht. Um für die bei geringem Strahlstrom

⁹ ECKART, F.: Elektronenoptische Bildwandler und Röntgenbildverstärker, S. 57. Leipzig: Barth 1956.

gemessenen Verteilungen einen Vergleich mit der Maxwell-Verteilung zu ermöglichen und außerdem einen Vergleich zu den früheren Auflösungsuntersuchungen³ zu haben, wurden die Kathodentemperaturen bestimmt und auf $1460^\circ \text{K} \pm 60^\circ \text{K}$ für die Bariumoxyd-Kathode und $2600^\circ \text{K} \pm 100^\circ \text{K}$ für die Wolfram-Kathode festgelegt. Da keine störende Erhöhung der Apertur zu befürchten war, wurde die 30 cm oberhalb des Analysator-Ausgangsspalt es vorhandene 50μ -Blende nicht durch einen weiteren Feinspalt ersetzt.

Zunächst interessierten die Energieverteilungen für beide Kathoden bei geringem Strahlstrom ($2 \mu\text{A}$). In den Fig. 4a und 4b zeigen die Registrierstreifen direkt die unsymmetrischen Energieverteilungen der



Fig. 4 a u. b. In beiden Registrierrichtungen bei $2 \mu\text{A}$ Strahlstrom geschriebene Energieverteilungen. a Bariumoxyd-Kathode ($T \approx 1450^\circ \text{K}$); b Wolfram-Kathode ($T = 2600^\circ \text{K}$)

Elektronen aus der Bariumoxyd-Kathode und der Wolfram-Kathode. Im wesentlichen stellt sich die Maxwell-Verteilung ein. Die unterschiedliche Temperatur beider Kathoden macht sich in den Verteilungsbreiten deutlich bemerkbar. Die Registrierung erfolgte hierbei vorwärts und rückwärts, damit keine Änderungen der Symmetrie durch die endliche Einstellzeit vorgetäuscht wurden. In Fig. 4b ist dabei die zweite bei der Wolfram-Kathode erhaltene Verteilung durch einen Hochspannungsüberschlag im Analysator an einer Stelle etwas verfälscht, was jedoch an ihrem Grundcharakter nichts ändert. Die umgerechnete Registrier-spaltbreite ist in den Figuren eingetragen.

Wurde nun der Strahlstrom und damit die Stromdichte im Überkreuzungspunkt vor dem Wehnelt-Zylinder erhöht, so traten die anomalen Energieverbreiterungen deutlich in Erscheinung. Für die Wolfram-Kathode zeigen dies die in Fig. 5 wiedergegebenen, bei verschiedenen Strahlströmen aufgenommenen Verteilungen. Die Halbwertsbreite ΔE_H und der Strahlstrom I_s sind bei den einzelnen Verteilungen angegeben. Für die angeführten Betriebsdaten fanden wir bei der Wolfram-Kathode wie in³ eindeutige Zuordnung der Halbwertsbreite zum Strahlstrom. In Fig. 6 ist ihre Zunahme mit steigendem Strahlstrom wiedergegeben.

Wenn hier die Strahlstromdichte j_s dem Strahlstrom I_s proportional gesetzt wird und ähnlich wie bei H. BOERSCH eine anomale Temperatur T^* definiert wird, die der Halbwertsbreite proportional ist, so ergibt sich aus Fig. 6 folgendes Gesetz:

$$T^* = T_w + K \sqrt{j_s} \quad (2)$$

(T_w = wahre Kathodentemperatur, K = Konstante), das bis auf das Glied T_w mit dem von H. FACK¹⁰ berechneten Gesetz übereinstimmt.

Für die Bariumoxyd-Kathode sind die Verteilungsbreiten, wie schon in³ festgestellt, außer vom Strahlstrom noch von der Betriebsdauer abhängig. Bei gleichem Strahlstrom ($I_s = 30 \mu\text{A}$, Fig. 7) nimmt ΔE_H mit zunehmender Betriebsdauer ab. Nach Abklingen dieses Effektes wurden wie oben die Verteilungen bei verschiedenen Strahlströmen gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 8 dargestellt. Fig. 9 zeigt die für die Bariumoxyd-Kathode geltenden Abhängigkeiten der Energiehalbwertsbreiten.

Nach den in³ durchgeführten Auflösungsmessungen erhielten wir hier unmittelbar die Abhängigkeit der Verteilungsbreiten vom Strahlstrom. Die unsymmetrischen, wesentlich durch die Temperatur gegebenen Ausgangsverteilungen bei geringem Strahlstrom gehen bei der Verbreiterung in symmetrische Gaußsche Verteilungskurven über.

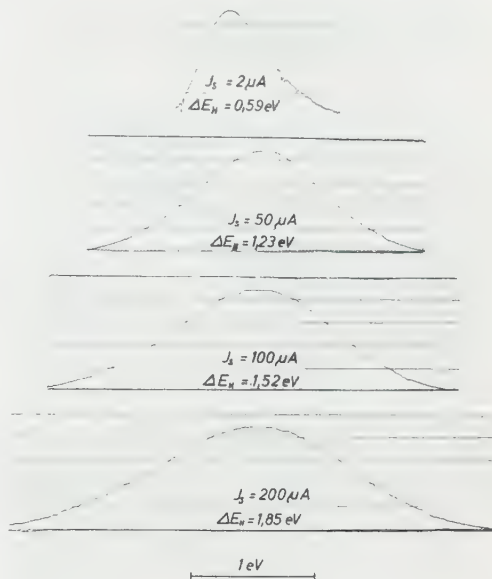


Fig. 5. Energieverteilungen der Elektronen aus der Wolfram-Kathode bei verschiedenen Strahlströmen

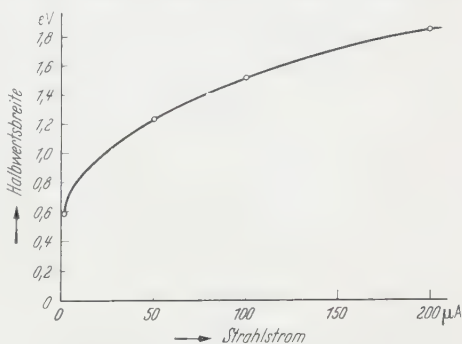


Fig. 6. Halbwertsbreite der Energieverteilung der Elektronen aus der Wolfram-Kathode in Abhängigkeit vom Strahlstrom

¹⁰ FACK, H.: Phys. Verh. 6, 6 (1955).

Die unterschiedlichen Ergebnisse bei Wolfram- und Bariumoxyd-Kathode hängen sicher damit zusammen, daß für erstere der Richtstrahlwert für gleiche Temperatur und gleichen Strahlstrom über längere Betriebszeiten konstant bleibt. Dies ist bei der Bariumoxyd-Kathode nicht der Fall. Infolge des für sie zu schlechten Vakuums sinkt ihr Richt-

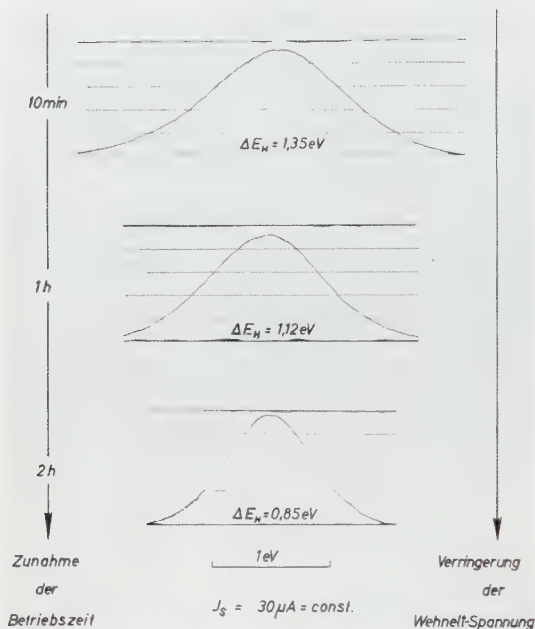


Fig. 7

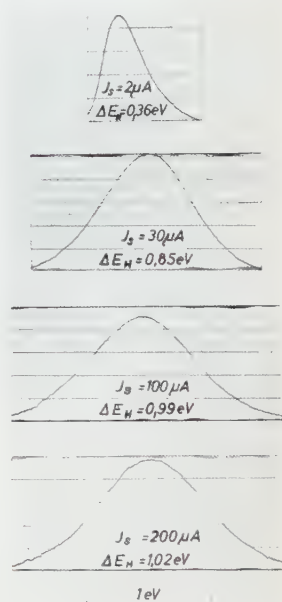


Fig. 8

Fig. 7. Abnahme der Halbwertsbreite der Energieverteilung der Elektronen aus der Bariumoxyd-Kathode bei konstantem Strahlstrom mit zunehmender Betriebszeit

Fig. 8. Energieverteilungen der Elektronen aus der Bariumoxyd-Kathode bei verschiedenen Strahlströmen nach einer Betriebszeit von 2 Std

strahlwert zuerst stärker und dann langsamer. Nach H. BOERSCH ist nun der Energieverbreiterungseffekt mit der Stromdichteverteilung längs des Elektronenstrahls eng verknüpft. Ein Gebiet hoher Stromdichte ist besonders der Überkreuzungspunkt vor der Kathode. Für ihn können nur bei gleichem Strahlstrom und gleichem Richtstrahlwert gleiche Stromdichteverhältnisse angenommen werden.

Setzt man die Maxwell-Verteilung der Form:

$$N(E) dE = \text{const} \sqrt{E} e^{-\frac{E}{KT}} dE \quad (3)$$

als Energieverteilung der Elektronen beim Austritt aus dem Metall voraus und zeichnet die aus (3) gewonnenen, ($\Delta E_H = 0,404 \text{ eV}$ für

$T = 2600^\circ \text{ K}$, $\Delta E_H = 0,23 \text{ eV}$ für $T = 1460^\circ \text{ K}$), auf gleiche Höhe und gleiche Lage des Maximums gebrachten Verteilungskurven in die bei geringem Strahlstrom gemessenen Kurven der Fig. 4a und 4b ein, so zeigt sich, daß die theoretischen Kurven besonders vom Maximum nach geringeren Energiewerten steiler abfallen. Die Halbwertsbreiten unterscheiden sich um 0,15 bis 0,2 eV.

Die größere Breite der experimentell gefundenen Kurven bei kleinem Strahlstrom wird im wesentlichen hervorgerufen durch hier bereits auf-

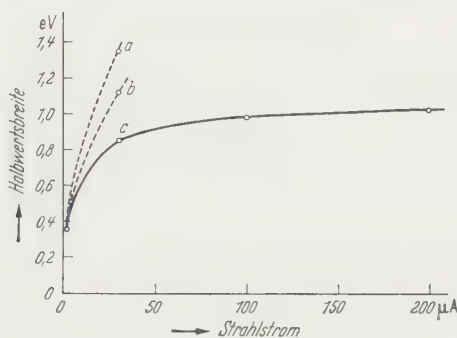


Fig. 9. Halbwertsbreite der Energieverteilung der Elektronen aus der Bariumoxyd-Kathode in Abhängigkeit vom Strahlstrom nach einer Betriebszeit von *a* 10 min; *b* 1 Std; *c* 2 Std

tretende kleine anomale Verbreiterungen und die Auflösungsgrenze des Analysators. Die starke Änderung der Energiebreite bei geringem Strahlstrom (Fig. 6 und 9) deutet darauf hin, daß auch bei $2 \mu\text{A}$ Strahlstrom bereits kleine anomale Energieverbreiterungen vorhanden sein müssen. Die Auflösungsgrenze des Analysators kann deshalb nicht genau abgeschätzt werden. Sie lag aber bei den Messungen sicher nicht über 0,1 eV. Als kleinste Verrückung kann, wie aus den Meßstreifen hervorgeht, 0,01 eV nachgewiesen werden.

Herrn Professor Dr. G. MÖLLENSTEDT danke ich recht herzlich für die Anregung und stetige Förderung dieser Arbeit.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit in dankenswerter Weise durch apparative Leihgaben.

Aus dem Institut für Kernphysik der Universität Mainz

Die zirkulare Polarisation der inneren Bremsstrahlung beim K -Einfang von A^{37} *

Von

G. HARTWIG und H. SCHOPPER

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 19. Juli 1958)

Die zirkulare Polarisation der inneren Bremsstrahlung wurde für verschiedene Photonenenergien durch Streuung an magnetisiertem Eisen gemessen. Im untersuchten Spektralbereich wurde innerhalb der Meßfehler eine vollständige Polarisation gefunden. Als Mittelwert ergibt sich $P_c = +1,03 \pm 0,04$. Dies zeigt, daß auch beim K -Einfang die Parität maximal verletzt ist.

1. Einleitung

Da beim K -Einfang kein Elektron emittiert wird, lassen sich die klassischen Experimente zur Untersuchung der Paritätserhaltung nicht ohne weiteres übertragen. Anstatt die *Elektronenanisotropie ausgerichteter Kerne* zu messen, könnte man die zirkulare Polarisation der im Anschluß an einen K -Einfang an ausgerichteten Kernen emittierten Röntgenstrahlung beobachten¹. Solche Messungen sind allerdings sehr schwierig, da die einzelnen Röntgenlinien getrennt werden müßten. Bei der ($\beta\gamma$)-zirkularen *Polarisationskorrelation* könnte man die Beobachtung des Elektrons durch diejenige eines inneren Bremsquants ersetzen. Ein solches Experiment ist geplant, jedoch ist es schwierig, eine genügende Koinzidenzzahl zu erzielen.

Einen Ersatz für die Untersuchung der *Elektronenpolarisation* bietet die Beobachtung der zirkularen Polarisation der inneren Bremsstrahlung. Es ist zu erwarten, daß bei maximaler Paritätsverletzung die einen K -Einfang begleitende Strahlung für alle Quantenenergien vollständig polarisiert ist^{2,3}. Eine Schwierigkeit besteht allerdings darin, daß die Ausbeute an innerer Bremsstrahlung beim Elektroneneinfang nur sehr gering ist (etwa 10^{-4} Quanten/Einfang), so daß schon geringe Verunreinigungen des Präparates oder andere Zerfallsmöglichkeiten eine genaue Messung vereiteln. Bisher konnte der Effekt daher nur qualitativ nachgewiesen werden^{4,5}. Durch Verwendung eines A^{37} -Präparates

* Vorläufige Resultate wurden auf der „1958 Annual Conference on High Energy Physics“ in Genf mitgeteilt.

¹ DOLGINOV, A.Z.: Nuclear Phys. **6**, 460 (1958).

² CUTKOSKY, R.E.: Phys. Rev. **107**, 330 (1957).

³ MARTIN, P.C., u. R. J. GLAUBER: Phys. Rev. **109**, 1307 (1958).

gelang es, die zirkulare Polarisation als Funktion der Quantenenergie zu messen und eine maximale Paritätsverletzung festzustellen.

2. Experimentelle Methode und Meßergebnisse

A^{37} wurde durch die Reaktion $\text{Ca}^{40}(n, \alpha)A^{37}$ hergestellt, abgetrennt und in Aktivkohle adsorbiert*. Die Präparatstärke betrug etwa 4 mC, der Durchmesser der Quelle etwa 5 mm. Die Ausmessung des Bremsstrahlenspektrums zeigte, daß keine wesentlichen Verunreinigungen vorhanden waren.

Zur Messung der zirkularen Polarisation der Bremsstrahlung wurde die Vorwärtsstreuung an magnetisiertem Eisen benutzt. Die Anordnung unterschied sich nicht wesentlich von der zur Untersuchung der inneren Bremsstrahlung beim β -Zerfall benutzten⁴. Die Umpolung des Magnetfeldes (alle 10 min) und die Registrierung der Ergebnisse war voll automatisiert. Der Einfluß des magnetischen Streufeldes auf den Photovervielfacher war beim Umpolen kleiner als etwa 0,2%. Mit Hilfe eines Einkanaldiskriminators wurde jeweils ein bestimmter Teil des Spektrums ausgewählt.

Gemessen wurde die relative Änderung der Zählrate beim Umpolen des Magnetfeldes $E = 2(N_+ - N_-)/(N_+ + N_- - 2N_0)$, wo N_+ (N_-) die Zählrate bedeutet, bei der die Magnetisierung zur (von der) Quelle weist, und N_0 ist der Untergrund. Die gemessenen Werte von E sind in der Tabelle für verschiedene Bereiche von Quantenenergien angegeben.

Tabelle 1

Bereich der Quantenenergie keV	E (gemessen) %	Anzubringende Korrekturen		E (korrigiert) %
		a)	b)	
		Bleidurchgang %	Compton- Verteilung %	
85—150	$1,5 \pm 0,16$	18	— 12	$1,7 \pm 0,16$
183—250	$3,4 \pm 0,3$	7	— 8	$3,4 \pm 0,3$
285—350	$4,6 \pm 0,3$	5	— 4	$4,6 \pm 0,3$
385—480	$5,2 \pm 0,3$	4	— 2	$5,3 \pm 0,3$
385—800	$5,7 \pm 0,4$	2	— 2	$5,7 \pm 0,4$

Diese unmittelbar gemessenen Werte müssen jedoch in nachstehender Reihenfolge korrigiert werden:

* Die A^{37} -Quelle wurde durch das Isotopenlabor der Kernreaktor Betriebs-GmbH aus England beschafft.

⁴ SCHOPPER, H., u. S. GALSTER: Nuclear Phys. **6**, 125 (1958).

⁵ BERNARDINI, W., P. BROVETTO, S. DEBENEDETTI u. S. FERRARI: Nuovo Cim. **7**, 419 (1958).

a) Die Abschirmung der direkten Strahlung ist unvollständig, da insbesondere die energiereichen Quanten das Blei zum Teil durchdringen, wodurch der Polarisationsseffekt verkleinert wird. Die Durchlässigkeit wurde experimentell bestimmt, indem der Streumagnet entfernt, sonst aber an der geometrischen Anordnung nichts verändert wurde. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, macht sich diese Korrektur nur bei niedriger Diskriminatoreinstellung bemerkbar.

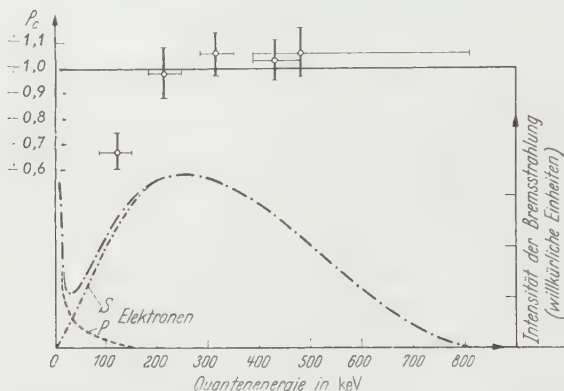


Fig. 1. Die zirkulare Polarisation P_c der inneren Bremsstrahlung beim Elektroneneinfang von A^{37} als Funktion der Quantenenergie. Zur Verdeutlichung der Lage der einzelnen Meßpunkte im Spektrum wurde das theoretische Spektrum im unteren Teil der Figur mit eingezeichnet

b) Da die γ -Quanten im Szintillationskristall außer dem Photoeffekt auch Compton-Streuung erfahren, werden bei einer bestimmten Diskriminatoreinstellung auch Quanten mit zu hoher Energie gezählt, die einen zu großen Polarisationsseffekt vortäuschen. Ihre Intensität wurde aus dem nach der Streuung am Eisen experimentell bestimmten Verhältnis von Photo- zu Compton-Maximum nach einer von LINDQVIST und WU⁶ benutzten Methode abgeschätzt. Ihr Einfluß auf den Polarisationsseffekt ist in der Tabelle angegeben. Auch diese Korrektur ist nur bei kleinen Quantenenergien von Bedeutung.

In der letzten Spalte der Tabelle sind die nach Anbringung dieser Korrekturen erhaltenen Meßwerte angegeben. Die dabei auftretenden systematischen Fehler sind höchstens beim ersten Meßpunkt vergleichbar mit den statistischen.

Aus der relativen Änderung der Zählrate läßt sich die Polarisation der γ -Quanten berechnen. Der Gang dieser Rechnung wurde an anderer Stelle⁷ ausführlich beschrieben. Das Ergebnis ist in der Fig. 1 dargestellt. Man erkennt, daß die innere Bremsstrahlung abgesehen vom

⁶ LINDQVIST, T., u. C. S. WU: Phys. Rev. **100**, 145 (1955).

⁷ SCHOPPER, H.: Nuclear Instr. **3**, im Druck (1958).

ersten Meßpunkt innerhalb der Meßfehler vollständig polarisiert ist. Das Vorzeichen der Polarisation entspricht einer positiven Helizität der Photonen (Spin parallel zum Impuls) und stimmt mit demjenigen der longitudinalen Polarisation von Positronen überein.

3. Diskussion

Von CUTKOSKY² wurde erstmalig darauf hingewiesen, daß bei maximaler Paritätsverletzung die innere Bremsstrahlung beim Einfang von s -Elektronen vollständig zirkular polarisiert ist. Die beim Einfang von p -Elektronen emittierte Strahlung ist dagegen nicht zirkular polarisiert. Qualitativ kann der Beitrag dieser Strahlung zur Gesamtintensität aus der Figur ersehen werden. Ein Einfluß ist nur beim ersten Meßpunkt zu erwarten, wo tatsächlich eine zu niedrige Polarisation gefunden wurde. Es ist schwierig diesen Einfluß quantitativ abzuschätzen, da der Beitrag der p -Strahlung wegen des steilen Anstiegs der Intensitätsverteilung stark vom energetischen Auflösungsvermögen der Nachweisapparatur (Streumagnet mit Szintillationszähler), das sich nur ungenau bestimmen läßt, abhängt. Qualitativ läßt sich die Abweichung des ersten Meßpunktes dadurch aber ohne Schwierigkeit erklären.

MARTIN und GLAUBER³ führten detailliertere Rechnungen durch, bei denen relativistische Coulomb-Korrekturen berücksichtigt wurden. Es zeigt sich jedoch, daß diese die zirkulare Polarisation nur bei sehr kleinen Quantenenergien merklich beeinflussen. Eine Abschätzung ergab für die Quantenenergien des ersten Meßpunktes eine Erniedrigung der Polarisation um etwa 4%. Da zu diesem Meßpunkt aber die Bremsstrahlung der p -Elektronen merklich beiträgt, läßt sie sich nicht nachweisen. Bei den übrigen Meßpunkten sind die relativistischen Korrekturen zu vernachlässigen.

Da die Messungen keine Abweichung von der vollständigen Polarisation erkennen lassen, schien es gerechtfertigt, die Ergebnisse für verschiedene Photoenergien (ausgenommen den ersten Meßpunkt) zu mitteln. Als gewogenes Mittel erhält man $P_e = -1,03 \pm 0,04$. Es wurde der statistische Fehler angegeben. Eine Abschätzung zeigt, daß die systematischen Fehler nicht wesentlich größer sein sollten.

Aus diesem Ergebnis folgt, daß für die Kopplungskonstanten $C_S = -C'_S$, $C_T = -C'_T$ und $C_A = +C'_A$, $C_V = +C'_V$ gelten muß. Welcher dieser beiden Fälle vorliegt, läßt sich aus diesem Experiment nicht, sondern nur mit Rückstoßversuchen entscheiden. Ein solcher Versuch wurde von GOLDBABER u. Mitarb.⁸ am K -Einfang des Eu^{152} durchgeführt und ergab, daß man es mit einer A - V -Wechselwirkung zu tun

⁸ GOLDBABER, M., L. GRODZINS u. A. SUNYAR: Phys. Rev. **109**, 1015 (1958).

hat. Aus diesen beiden Experimenten lassen sich daher die Kopplungskonstanten beim K -Einfang bestimmen, ohne daß man Untersuchungen an Positronenzerfällen heran zu ziehen braucht.

Herrn Prof. FLEISCHMANN danken wir für die leihweise Überlassung eines Teiles der Apparaturen. Diese Untersuchung wurde durch Mittel des Bundesministeriums für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft ermöglicht.

Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurden Messungen am gleichen Nuklid von L. G. MANN, J. A. MISKEL und S. D. BLOOM (Phys. Rev. Letters 1, 34 (1958)] veröffentlicht, bei denen die Polarisation allerdings nur integral über den größten Teil des Bremsspektrums gemessen wurde. Das Resultat $P = 0,97 \pm 0,15$ ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem hier gefundenen Wert. Die Verfasser ziehen den Schluß, daß die T — S -Beimischung nur sehr gering sein kann. Diese Interpretation des Experimentes scheint jedoch weniger sinnvoll zu sein als die oben angegebene, da dabei die Voraussetzung $C_i = +C'_i$ (für alle i !) gemacht werden muß, wofür jedoch keine experimentellen Hinweise vorhanden sind.

Aus dem Mathematischen Seminar der Universität Bern

Zur linearen Feldtheorie. V

(Ein asymmetrisches Wirkungsprinzip)

Von

WILLY SCHERRER

(Eingegangen am 9. Dezember 1957)

Es wird ein asymmetrisches Wirkungsprinzip aufgestellt, das in bezug auf die den antisymmetrischen Formentensor $\bar{a}_{\alpha\beta}$ charakterisierenden universellen numerischen Konstanten ε und η durch folgende Eigenschaften ausgezeichnet ist:

1. Die aus den 16 Feldgleichungen ableitbaren 10 symmetrischen Gleichungen stimmen für $\varepsilon = \eta = 0$ genau mit den Einsteinschen *Gravitationsgleichungen* für das Vakuum überein.

2. Die verbleibenden 6 antisymmetrischen Gleichungen sind für $\varepsilon = \eta = 0$ von der ersten Ordnung. Anders ausgedrückt, ihre Hauptglieder (Ableitungen zweiter Ordnung) sind sämtlich mit ε bzw. η behaftet. Diese Eigenschaft macht es wahrscheinlich, daß mit abnehmenden ε und η die Effekte über kleine Distanzen zunehmen. Ich bezeichne daher diese 6 Gleichungen als *Materiegleichungen*.

Die Analyse dieser 6 Materiegleichungen setzt derart ausgedehnte Berechnungen voraus, daß die Frage offenbleiben muß, ob die resultierenden Materiefelder der Wirklichkeit angemessen sind. Immerhin lassen sich Gründe dafür angeben, daß dieser Analyse grundsätzliche Bedeutung zukommt.

§ 1. Einleitung

In meinen ersten Arbeiten^{1,2} habe ich gezeigt, daß als Wirkungs-funktion im Rahmen der vorliegenden Theorie nur eine lineare Kombination aus folgenden 6 Invarianten in Betracht kommt:

$$W_1 \equiv a_\alpha a_\beta a^\gamma f^{\alpha\beta}_{\gamma}, f^{\alpha\beta}_{\gamma}, \quad (1_1)$$

$$W_2 \equiv a_\alpha f^{\alpha\beta}_{\gamma}, f^{\alpha\gamma}_{\beta}, \quad (1_2)$$

$$W_3 \equiv a_\alpha f^\alpha, f^\alpha, \quad (1_3)$$

$$\bar{W}_1 \equiv \bar{a}_\alpha \bar{a}_\beta a^\gamma f^{\alpha\beta}_{\gamma}, f^{\alpha\beta}_{\gamma}, \quad (1_4)$$

$$\bar{W}_2 \equiv a^\alpha \bar{f}_\alpha, \bar{f}_\alpha, \quad (1_5)$$

$$\bar{W}_3 \equiv f^\alpha, \bar{f}_\alpha. \quad (1_6)$$

¹ Grundlagen zu einer linearen Feldtheorie. Z. Physik **138**, 16—34 (1954), § 10.

² Zur linearen Feldtheorie I (Ein Wirkungsprinzip und seine Anwendungen in der Kosmologie). Z. Physik **139**, 44—45 (1954), § 1.

Dabei habe ich jetzt folgende Abkürzungen neu eingeführt:

$$f^{\alpha}_{\alpha} \equiv f^{\alpha}_{\alpha}, \quad (2), \quad \text{und} \quad \bar{f}_{\alpha} \equiv \bar{a}_{\alpha} f^{\alpha}_{\alpha}. \quad (3)$$

Die drei ersten Funktionen der Tabelle (1) bezeichne ich als die *symmetrischen Invarianten*, die drei letzten als die *antisymmetrischen Invarianten*.

Entsprechend nenne ich eine Wirkungsfunktion *symmetrisch* oder *asymmetrisch*, je nachdem sie ausschließlich aus symmetrischen Invarianten aufgebaut ist oder außerdem noch antisymmetrische Invarianten enthält.

Weiter habe ich in meinen beiden letzten Arbeiten^{3,4} gezeigt, daß man bei Beschränkung auf symmetrische Wirkungsfunktionen aus einer Kombination

$$W \equiv A_1 W + A_2 W + A_3 W \quad (4)$$

die Einsteinschen Gravitationsgleichungen für das Vakuum mit ausreichender Genauigkeit herleiten kann, falls die Kombinationszahlen die *Isotropiebedingung*

$$2A_1 + A_2 + A_3 = 0 \quad (5)$$

erfüllen.

Offenbar wird durch diese Relation das Verhältnis der Kombinationszahlen noch nicht festgelegt. Trotzdem hat die hier verbleibende Unbestimmtheit die Aufstellung bestimmter Lösungen, speziell der Schwarzschildschen Lösung, nicht verhindert. Der Grund für dieses Phänomen liegt darin, daß bei Beschränkung auf Diagonalmatrizen, speziell also im Falle der statischen Zentralsymmetrie, die Identität

$$W \equiv 2W \quad (6)$$

besteht. In allen den Fällen aber, wo die Identität (6) nicht besteht, ist zu erwarten, daß die resultierenden Feldgleichungen wesentlich vom genauen Verhältnis der Zahlen A_1, A_2, A_3 abhängen werden. Es besteht daher ein dringendes Bedürfnis, dieses Verhältnis endgültig festzulegen. Dies soll im nächsten Paragraphen geschehen.

§ 2. Eine ausgezeichnete symmetrische Wirkungsfunktion

Eine Festlegung des Verhältnisses der Kombinationszahlen A_1, A_2, A_3 erhält man überraschend einfach gestützt auf folgenden

Satz 1: *Eine symmetrische Wirkungsfunktion*

$$W \equiv A_1 W + A_2 W + A_3 W$$

³ Zur linearen Feldtheorie III (Die Gravitationsgleichungen). Z. Physik **141**, 374—385 (1955).

⁴ Zur linearen Feldtheorie IV (Statische Felder). Z. Physik **144**, 373—387 (1956).

liefert dann und nur dann genau die Einsteinschen Gravitationsgleichungen für das Vakuum, falls das Verhältnis $\Lambda_1 : \Lambda_2 : \Lambda_3 = 1 : 2 : -4$ gewählt wird.

Beweis: In meiner vorletzten Arbeit⁵ habe ich gezeigt, daß man aus den 16 Feldgleichungen durch eine geeignete Symmetrisierung die 10 Gravitationsgleichungen in der Gestalt

$$\Lambda_3 (R_{\varrho\sigma} - \tfrac{1}{2} G_{\varrho\sigma} R) + 2\Lambda_2 G_{\varrho\sigma} = (2\Lambda_2 + \Lambda_3) M_{,\varrho\sigma} \quad (1)$$

erhält, falls man die *Isotropiebedingung*

$$2\Lambda_1 + \Lambda_2 + \Lambda_3 = 0 \quad (2)$$

als erfüllt voraussetzt. Dabei ist der Tensor $M_{,\varrho\sigma}$ auf der rechten Seite quadratisch homogen in den Feldgrößen $f_{\beta,\varrho}^{\alpha}$ und Λ vertritt die kosmologische Konstante. Damit nun die Einsteinschen Vakuumsgleichungen resultieren, muß offenbar die rechte Seite von (1) identisch verschwinden. Dies aber ist dann und nur dann der Fall, wenn neben (2) die Bedingung

$$2\Lambda_2 + \Lambda_3 = 0 \quad (3)$$

erfüllt ist. Da es nur auf das Verhältnis der Zahlen $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3$ ankommt, dürfen wir setzen

$$\Lambda_1 = \tfrac{1}{4}; \Lambda_2 = \tfrac{1}{2}; \Lambda_3 = -1. \quad (4)$$

Schreiben wir noch

$$\lambda = -2\Lambda, \quad (5)$$

so gewinnen wir leicht aus (1) die Einsteinsche Vakuumsgleichungen in ihrer traditionellen Gestalt:

$$R_{\varrho\sigma} - \tfrac{1}{2} G_{\varrho\sigma} R + \lambda G_{\varrho\sigma} = 0, \quad (6)$$

was zu beweisen war. Wir formulieren das Ergebnis als

Satz 2: *Diejenige ausgezeichnete symmetrische Wirkungsfunktion, welche genau auf die Einsteinschen Gravitationsgleichungen für das Vakuum führt, kann geschrieben werden in der Gestalt*

$$W \equiv \tfrac{1}{4} W_1 + \tfrac{1}{2} W_2 - W_3. \quad (7)$$

Angesichts der hohen Genauigkeit, mit welcher in neuester Zeit der Betrag der Perihelverschiebung des Merkur bestätigt worden ist, muß die durch (7) getroffene Wahl wohl als physikalisch zwingend angesehen werden.

§ 3. Ein asymmetrisches Wirkungsprinzip

Nach den Ergebnissen des vorausgehenden Paragraphen kommen nur solche asymmetrische Wirkungsfunktionen in Betracht, deren symme-

⁵ Zur linearen Feldtheorie III (Die Gravitationsgleichungen). Z. Physik **141**, 374—385 (1955), § 4 (14).

trischer Anteil mit der ausgezeichneten symmetrischen Wirkungsfunktion \bar{W}_0 zusammenfällt:

$$W \equiv \bar{W}_0 + \bar{A}_1 \bar{W}_1 + \bar{A}_2 \bar{W}_2 + \bar{A}_3 \bar{W}_3. \quad (1)$$

Weiter zeigt die Untersuchung, daß die antisymmetrischen Anteile einen einschneidenden Symmetrieverlust bewirken. Diese Anteile müssen daher klein sein, wenn das Gravitationsfeld nicht zu stark gestört werden soll.

Dies bedeutet, daß die charakteristischen Koeffizienten der antisymmetrischen Invarianten, nämlich die reinen Zahlen

$$\bar{a}_{01} = \varepsilon, \quad \bar{a}_{23} = \eta \quad (2)$$

klein sein müssen. Dann aber sind die Invarianten \bar{W}_1 und \bar{W}_2 von höherer Ordnung klein als \bar{W}_3 , wie ein Blick auf die Formeln (1₄) bis (1₆) zeigt. Offenbar können wir \bar{A}_3 in ε und η aufgehen lassen und kommen damit zum Schluß, daß die asymmetrische Wirkungsfunktion in erster Näherung eindeutig festgelegt ist auf die Gestalt

$$W \equiv \bar{W}_0 + \bar{W}_3, \quad (3)$$

wobei also \bar{W}_0 durch §2 (7) gegeben ist.

Natürlich setzen wir dabei stillschweigend voraus, daß ε und η annähernd von derselben Ordnung klein seien:

$$|\varepsilon| \sim |\eta| \ll 1. \quad (4)$$

Die Eventualität, daß \bar{W}_3 in W überhaupt nicht auftritt, stelle ich aus folgenden Gründen in zweite Linie. Auf Grund früherer Ergebnisse⁶ kann man nämlich feststellen, daß das durch (3) definierte W abgesehen von einer Divergenz äquivalent ist mit der Wirkungsfunktion

$$\bar{W}^* \equiv \frac{1}{2} r + \frac{1}{4} W_1, \quad (5) \quad \text{wobei:} \quad r \equiv a_\alpha r^{\alpha\alpha} + \bar{a}_\alpha r^{\alpha\bar{\alpha}}, \quad (6)$$

die totalinvariante Krümmung des ganzen Systems darstellt.

Es besteht daher folgende, wie mir scheint befriedigende Situation:

1. \bar{W}_3 wird durch die Totalkrümmung r induziert und sollte daher nicht unterdrückt werden.

2. Um das richtige W zu gewinnen, muß die Totalkrümmung r nur durch Invarianten ergänzt werden, welche nicht durch r induziert werden.

Die weitergehende Frage, ob und mit welchen Gewichten auch die Invarianten \bar{W}_1 und \bar{W}_2 beigezogen werden müssen, kann vermutlich erst

⁶ Grundlagen zu einer linearen Feldtheorie. Z. Physik **138**, 16—34 (1954), §6 (16) und §9 (3).

diskutiert werden, wenn man die Auswirkungen der ersten Näherung überblickt.

§ 4. Die Feldgleichungen

Nach unseren Grundlagen⁷ können wir die zu einer Wirkungsfunktion W gehörigen Feldgleichungen immer in der Gestalt

$$\mathfrak{W}^{\lambda, \mu} \equiv \frac{\partial \mathfrak{t}^{\lambda, \mu \nu}}{\partial x_\nu} - \mathfrak{T}^{\lambda, \mu} = 0 \quad (1)$$

schreiben, wobei die Tensordichten $\mathfrak{t}^{\lambda, \mu \nu}$ und $\mathfrak{T}^{\lambda, \mu}$ auf Grund der Formeln

$$\mathfrak{t}^{\lambda, \mu \nu} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial f_{\lambda, \mu \nu}} - \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial f_{\lambda, \nu \mu}} \right); \quad \mathfrak{T}^{\lambda, \mu} \equiv \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial g_{\lambda, \mu}} \quad (2)$$

zu berechnen sind.

In unserem Falle haben wir also unter Einbeziehung des kosmologischen Gliedes die Feldgleichungen

$$\mathfrak{W}_0^{\lambda, \mu} - \Lambda g^{\lambda, \mu} = -\mathfrak{W}_3^{\lambda, \mu} \quad (3)$$

explizite zu berechnen. Die einschlägigen Tensordichten sind in einer früheren Arbeit⁸ bereitgestellt. Einzig die Bezeichnung muß in dem Sinne geändert werden, daß \mathfrak{M} respektive ψ überall durch \mathfrak{W} respektive g ersetzt wird.

Bei der Durchführung der vorgeschriebenen Differentiationen empfiehlt es sich, statt der partiellen Ableitung den koordinateninvarianten Operator

$$\partial^{\lambda,} \equiv g^{\lambda, \nu} \frac{\partial}{\partial x_\nu} \quad (4)$$

zu verwenden. Derselbe gehorcht der Vertauschungsregel

$$\partial^{\lambda,} \partial^{\mu,} - \partial^{\mu,} \partial^{\lambda,} = 2 f^{\lambda \mu}_{\nu} \partial^{\nu,}. \quad (5)$$

Wenn man nun die Rechnung unter Beachtung der schon früher gewonnenen Formel

$$\frac{\partial (g^{\lambda, \mu})}{\partial x_\mu} = -2 g^{\lambda,} f^{\lambda,} \quad (6)$$

ausführt, erhält man die explizite Gestalt von (3). Doch empfiehlt es sich, dieselbe noch einer letzten Umformung zu unterwerfen: Man verwandelt alle Koordinatenzeiger in Formenzeiger und zieht hierauf alle

⁷ Grundlagen zu einer linearen Feldtheorie. Z. Physik **138**, 16—34 (1954), § 11.

⁸ Zur linearen Feldtheorie II (Schwache Felder). Z. Physik **140**, 164—180 (1955), § 2 (1) und (2) außer (2₀). Bei dieser Gelegenheit muß daselbst ein Druckfehler korrigiert werden. Das Vorzeichen des letzten Terms auf der rechten Seite der Gl. (2₃) ist umzukehren: also — statt +.

oberen Formenzeiger herunter. Mit anderen Worten, man ersetzt jeden Tensor $T^{\lambda, \mu}$ durch

$$T_{\lambda \mu} \equiv a_{\mu} g_{\lambda, \nu} T^{\mu, \nu}. \quad (7)$$

Falls man derartige Operationen mehrmals durchführen muß, empfiehlt sich zur Vermeidung von Zweideutigkeiten folgende

Regel: Verschiebungen von Formenzeigern werden erst vorgenommen, nachdem sämtliche Koordinatenzeiger in Formzeiger verwandelt worden sind.

An Stelle von (3) erhalten wir nun die Feldgleichungen, nach Wegkürzung des Dichtefaktors g , in der folgenden absolut-invarianten Gestalt.

$$W_{\lambda \mu} - A \delta_{\lambda}^{\mu} a_{\mu} = - \bar{W}_{\lambda \mu}, \quad (8)$$

dabei gilt:

$$\left. \begin{aligned} W_{\lambda \mu} \equiv & -\frac{1}{2} a_{\alpha} (\partial^{\alpha} - 2 f^{\alpha}) (a_{\lambda} f^{\alpha \lambda}_{\mu} + a_{\mu} f^{\alpha \mu}_{\lambda}) - a_{\lambda} a_{\mu} \partial^{\mu} f^{\lambda}_{\alpha} \\ & + \frac{1}{2} a_{\lambda} a_{\mu} (\partial^{\alpha} - 2 f^{\alpha}) f^{\lambda \mu}_{\alpha} - \frac{1}{2} a_{\alpha} a_{\beta} f^{\alpha \beta}_{\lambda} f^{\alpha \beta}_{\mu} \\ & + a_{\lambda} a_{\mu} a_{\alpha} a^{\beta} f^{\lambda \alpha}_{\beta} f^{\mu \alpha}_{\beta} + a_{\lambda} a_{\mu} f^{\lambda \alpha}_{\beta} f^{\mu \beta}_{\alpha} \\ & + \delta_{\lambda}^{\mu} a_{\mu} \left[\begin{array}{c} a_{\alpha} (\partial^{\alpha} - 2 f^{\alpha}) f^{\alpha}_{\gamma} \\ - \frac{1}{4} a_{\alpha} a_{\beta} a^{\gamma} f^{\alpha \beta}_{\gamma} f^{\alpha \beta}_{\gamma} \\ - \frac{1}{2} a_{\alpha} f^{\alpha \beta}_{\gamma} f^{\alpha \gamma}_{\beta} \end{array} \right], \end{aligned} \right\} \quad (8_1)$$

und

$$\left. \begin{aligned} \bar{W}_{\lambda \mu} \equiv & a_{\mu} \bar{a}_{\lambda} \partial^{\bar{\lambda}} f^{\mu}_{\bar{\lambda}} + \frac{1}{2} a_{\mu} \partial^{\mu} \bar{f}_{\lambda} - \frac{1}{2} \delta_{\lambda}^{\mu} a_{\mu} \partial^{\alpha} \bar{f}_{\alpha} - 2 a_{\mu} \bar{a}_{\lambda} \bar{f}^{\bar{\lambda}} f^{\mu}_{\bar{\lambda}} \\ & - \frac{1}{2} a_{\mu} f^{\mu}_{\bar{\lambda}} \bar{f}_{\lambda} + 2 a_{\mu} \bar{a}_{\lambda} f^{\mu}_{\bar{\lambda}} \bar{f}_{\alpha} f^{\alpha}_{\bar{\lambda}} \end{aligned} \right\}. \quad (8_2)$$

Die Gleichwertigkeit der Formenzeiger in den Darstellungen (8) gibt Anlaß, das System nach Symmetrie und Antisymmetrie aufzuteilen, indem man jeden Formentensor $W_{\lambda \mu}$, gemäß

$$U_{\lambda \mu} \equiv \frac{1}{2} (W_{\lambda \mu} + W_{\mu \lambda}) \quad \text{und} \quad V_{\lambda \mu} \equiv \frac{1}{2} (W_{\lambda \mu} - W_{\mu \lambda}) \quad (9)$$

zerlegt.

An Stelle von (8) tritt dann das zweiteilige System

$$U_{\lambda \mu} - A \delta_{\lambda}^{\mu} a_{\mu} = - \bar{U}_{\lambda \mu}, \quad (10_1) \quad \text{und} \quad V_{\lambda \mu} = - \bar{V}_{\lambda \mu}. \quad (10_2)$$

Die 10 Gleichungen (10₁) sind die *Gravitationsgleichungen*. Die 6 Gleichungen (10₂) wollen wir daher kurz als *Materiegleichungen* bezeichnen. Über dieselben gilt der wichtige

Satz 3: *Die Materiegleichungen sind in nullter Näherung, d.h. also für $\varepsilon = \eta = 0$, von der ersten Ordnung.*

Der Beweis ergibt sich, wenn man $V_{\lambda\mu}$, gestützt auf (9) und (8) berechnet. Die weitere Analyse ergibt schließlich

Satz 4: Die Materiegleichungen sind nur dann in nullter Näherung von der ersten Ordnung, falls der symmetrische Anteil der Wirkungsfunktion äquivalent ist mit W_0 .

Es liegt hier also eine weitere, für W_0 kennzeichnende Eigenschaft vor. Die Wichtigkeit dieser Eigenschaft liegt darin, daß nach ihr die Hauptglieder der Materiegleichungen, d. h. also die Ableitungen zweiter Ordnung, sämtlich mit Faktoren ε respektive η behaftet sind. Dies wiederum hat zur Folge, daß mit abnehmenden ε und η folgende Erscheinungen nebeneinander herlaufen: Die Effekte in den Gravitationsgleichungen nehmen in dem Maße ab, als sie in den Materiegleichungen zunehmen.

Eine derartige Konstellation ist aber gerade erwünscht, um wenigstens im Prinzip die enorme Diskrepanz zwischen Gravitations- und Materiekräften zu verstehen.

§ 5. Spezialisierung auf Diagonalmatrizen

Um strenge Lösungen mit ausgezeichneten Symmetrien zu gewinnen, verwendet man mit Vorteil Diagonalbasen:

$$g_{\lambda,\mu} = g^{\lambda,\mu} = 0 \quad (\text{für } \lambda \neq \mu). \quad (1)$$

Für die von Null verschiedenen Diagonalglieder vereinfachen wir die Bezeichnungen wie folgt:

$$g_\lambda \equiv g_{\lambda,\lambda}; \quad g^\lambda \equiv g^{\lambda,\lambda}. \quad (2)$$

Selbstverständlich müssen für die richtige Handhabung der Summationsregeln nach wie vor die rechten Seiten von (2) maßgebend sein.

Für die Feldgrößen $f^\lambda_{\nu,\mu}$ ergeben sich die folgenden Werte:

$$f^\lambda_{\nu,\mu} = 0 \quad (\lambda \neq \mu \neq \nu \neq \lambda), \quad (3)$$

$$f^\lambda_{\mu,\mu} = -\frac{1}{2} g^\mu \partial^\lambda g_\mu \quad (\lambda \neq \mu), \quad (4)$$

$$f^\lambda_{\lambda,\lambda} = -\frac{1}{2} (g^\lambda \partial^\lambda g_\lambda - g^\lambda \partial^\lambda g_\lambda). \quad (5)$$

Im Sinne der Definition §1 (2) für f^λ wollen wir hier nun ausdrücklich festsetzen, daß über ϱ in (5) wie bis anhin summiert wird, über μ in (4) aber nicht. Nach Einführung des Zeichens f^λ benötigt man eben die letztere Summation nicht mehr.

Wenn man die Spezialisierung der Feldgleichungen §4 (8) auf diagonale Basismatrizen vornimmt, so hat man folgendes zu beachten: Tritt ein Term $f^{\alpha\lambda}_{\mu,\mu}$ mit festem λ und μ und mit laufendem α auf, wie z. B. in §4 (8₁), so hängt sein Wert wegen (3) und (4) davon ab, ob $\lambda = \mu$ oder $\lambda \neq \mu$ ist. Man ist daher gezwungen, diese Entscheidung von vornherein zu treffen, was eine Aufspaltung der Systeme nach sich zieht.

Entsprechend diesen Festsetzungen gehen nun die Feldgleichungen § 4 (8) über in das zweiteilige System

$$\left. \begin{aligned} W_0^{\lambda\lambda}, -A a_\lambda &= -\bar{W}_3^{\lambda\lambda}, \\ W_0^{\lambda\mu}, &= -\bar{W}_3^{\lambda\mu}, \quad (\lambda \neq \mu), \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

wobei die einzelnen Terme gegeben sind durch

$$W_0^{\lambda\lambda} \equiv a_\lambda a_\lambda (-\partial^\lambda f^\lambda + 2f_{\varrho}^{\lambda\varrho} f_{\varrho}^{\lambda\varrho}) + a_\lambda a_\varrho \begin{bmatrix} \hat{c}^{\varrho}, (f^{\varrho} - f^{\varrho\frac{\lambda}{\lambda}}) - \\ -f^{\varrho}, (f^{\varrho} - 2f^{\varrho\frac{\lambda}{\lambda}}) - \\ -f^{\varrho\sigma}, f^{\sigma\sigma} \end{bmatrix}, \quad (6_1)$$

$$\bar{W}_3^{\lambda\lambda} \equiv \bar{a}_\lambda a_\lambda \begin{bmatrix} \bar{c}^{\lambda}, f^{\lambda}, -\hat{c}^{\lambda}, f^{\lambda\frac{\lambda}{\lambda}}, - \\ -2f^{\bar{\lambda}}, (f^{\lambda}, -f^{\lambda\frac{\lambda}{\lambda}}) \end{bmatrix} + a_\lambda \bar{a}_\varrho \hat{c}^{\varrho}, f^{\varrho\varrho}, \quad (\bar{6}_1)$$

$$W_0^{\lambda\mu} \equiv a_\lambda a_\mu \begin{bmatrix} -\partial^\mu, (f^\lambda - f^{\lambda\frac{\mu}{\mu}}) \\ -2f^{\lambda\frac{\mu}{\mu}}, (f^\mu - f^{\mu\frac{\lambda}{\lambda}}) \\ + 2f_{\varrho}^{\lambda\varrho}, f^{\mu\varrho} \end{bmatrix}, \quad (6_2)$$

$$\bar{W}_3^{\lambda\mu} \equiv \bar{a}_\lambda a_\mu \begin{bmatrix} \partial^{\bar{\lambda}}, f^\mu, -\partial^\mu, f^{\bar{\lambda}\frac{\lambda}{\lambda}} \\ -2f^{\mu}, (f^{\bar{\lambda}} - f^{\bar{\lambda}\frac{\lambda}{\lambda}}) \\ -2(f^{\bar{\lambda}}, f^{\mu\frac{\bar{\lambda}}{\bar{\lambda}}}, -f^{\mu}, f^{\bar{\lambda}\frac{\mu}{\mu}}) \end{bmatrix}. \quad (\bar{6}_2)$$

§ 6. Schlußbemerkungen

Die Aufgabe, die sich jetzt stellt, besteht darin, diejenigen zur Verfügung stehenden Felder, welche zum symmetrischen Wirkungsprinzip W_0 gehören, auszugestalten zu Feldern, welche dem asymmetrischen Wirkungsprinzip $W = W_0 + \bar{W}_3$ entsprechen. Zu dem Zweck muß eine Störungsrechnung durchgeführt werden, bei welcher eine der beiden numerischen Konstanten § 3 (4), sagen wir ε , als Störungsparameter fungiert.

Da in der ersten Näherung die 16 Störungsgleichungen für die 16 Störungsfunktionen in gebrauchsfertiger Gestalt etwa 7 Druckseiten beanspruchen, muß ich auf ihre Wiedergabe verzichten und mich damit begnügen, das einzige bis jetzt erzielte Ergebnis mitzuteilen:

Der de-Sitter-Kosmos kommt als nullte Näherung nicht in Frage, weil er in der ersten Näherung zu einem Widerspruch führt. In anderen Worten, die antisymmetrischen Zusatzglieder wirken sich hier in derselben Weise aus, wie der phänomenologische Energietensor in der Einsteinschen Gravitationstheorie.

Natürlich ist zu erwarten, daß die zur Abklärung konkreter Fälle erforderliche Arbeit ein ungewöhnliches Ausmaß annehmen muß. Ich

bin aber der Auffassung, daß die Lösung der hier gestellten Aufgabe eine grundsätzliche Bedeutung hat ohne Rücksicht darauf, ob die in diesem System zur Gravitation hinzutretenden Felder der Wirklichkeit entsprechen.

Zur Rechtfertigung meiner Ansicht seien folgende Gründe angeführt:

1. Da die Wirkungsfunktion in bezug auf die Basisgrößen $g_{\nu,\sigma}$ homogen ist, erweist sich die Einführung der kosmologischen Konstanten $\lambda = -2A$ als mathematisch notwendig. Dies aber ist nach der Gleichung

$$\lambda = 3/A^2$$

gleichbedeutend mit der Einführung einer ersten fundamentalen Länge, nämlich des *Krümmungsradius* A des Weltraums.

2. Da die numerischen Konstanten ε und η sehr klein sein müssen, ist zu erwarten, daß sie zusammen mit A zwei weitere Längen induzieren, die klein sind relativ zu A .

3. Da nun weiter mit abnehmenden ε und η die Effekte in den Materiegleichungen zunehmen, besteht die Möglichkeit, daß die beiden induzierten Längen sogar atomare Dimensionen annehmen.

4. Die Differentialgleichungen für die Störungen $\varphi_{n\lambda,\mu}$ der n -ten Näherungsstufe sind linear und von der zweiten Ordnung mit Koeffizienten, die sich aus den Störungsfunktionen der vorausgehenden Näherungsstufen zusammensetzen. Im Prinzip liegt also eine den Differentialgleichungen der Wellenmechanik entsprechende Struktur vor.

Aus der Kommission für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie
der Wissenschaften, Herrsching

Experimentelle und theoretische Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Umwandlung Supraleitung—Normalleitung und umgekehrt beim Hohlzylinder mit zirkularem Magnetfeld

Von

MARTIN NÄBAUER

Mit 14 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. April 1958)

Ein einkristalliner Bleihohlzylinder wurde bei $4,2^\circ\text{ K}$ durch An- bzw. Abschalten eines zirkularen Magnetfelds geeigneter Größe vom supraleitenden in den ganz oder teilweise normalleitenden Zustand, bzw. vom ganz oder teilweise normalleitenden Zustand in den voll supraleitenden übergeführt. Beginn und zeitlicher Verlauf des Übergangs wurden beim Schalten des Magnetfelds und unmittelbar danach verfolgt durch oszillographische Registrierung der Änderungsgeschwindigkeit $d\Phi/dt$ des Magnetflusses im Hohlzylinder bzw. der durch die Flußänderungen verursachten elektrischen Feldstärken.

Auf Grund früherer Untersuchungen des Verfassers [1] ist anzunehmen, daß der Übergang vom supraleitenden in den teilweise normalleitenden Zustand durch Fortbewegung einer zylindrischen Phasengrenzfläche zwischen Supra- und Normalleiter im Innern des Hohlzylinders erfolgt. Zur Prüfung dieser Annahme werden die Geschwindigkeit einer zylindrischen Phasengrenze bei Anlegen eines zirkularen Magnetfelds und die infolge der Flußänderungen im Hohlzylinder an dessen Oberfläche auftretenden elektrischen Feldstärken theoretisch berechnet. Die Übereinstimmung zwischen der Rechnung und den Experimenten ist, abgesehen von einem Zeitintervall unmittelbar nach Beginn der Phasenumwandlung, befriedigend, womit die Richtigkeit der Vorstellung einer zylindrischen, sich bewegenden Phasengrenze gezeigt ist. Unmittelbar nach Beginn der Phasenumwandlung zeigt sich ein grundsätzlicher Unterschied im Verlauf der experimentellen und theoretischen Kurven. Die Ursache dafür wird diskutiert.

Einleitung

Der Hohlzylinder mit zirkularem Magnetfeld ist besonders geeignet zur Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Umwandlung vom supraleitenden Zustand in den normalleitenden unter der Wirkung eines überkritischen Feldes. Der Grund dafür ist folgender: In einer früheren, von W. MEISSNER veranlaßten Untersuchung des Verfassers [1] war festgestellt worden, daß sich in einem supraleitenden Hohlzylinder nach Anlegen eines zirkularen Felds, welches an der Zylinderinnenseite größer ist als das kritische Feld H_c , an der Außenseite kleiner, Verhältnisse ausbilden wie in Fig. 4 dargestellt. Der Hohlzylinder besteht dann aus einem

äußeren, zylindrischen, supraleitenden Teil SL und einem inneren, zylindrischen, normalleitenden NL . Beide Teile sind durch eine ebenfalls zylindrische Grenzfläche — künftighin mit Phasengrenze bezeichnet, weil sie die supraleitende von der normalleitenden Phase trennt — voneinander getrennt. Der Radius \bar{r} der Phasengrenze kann alle Werte zwischen dem Innenradius r_i des Hohlzylinders und dem Außenradius r_a annehmen, je nach Wahl des Magnetfelds. Auf der Phasengrenze hat die magnetische Feldstärke H , die durch den Strom J in einer toroidalen Wicklung erzeugt wird, gerade den kritischen Wert H_c . Diese Verhältnisse stellen sich einige Zeit nach Anlegen des Magnetfelds als stationärer Endzustand ein, nachdem die durch das Magnetfeld hervorgerufenen Phasenumwandlungen vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand abgelaufen sind. Es liegt nun die Annahme nahe, daß die zylindrische Phasengrenze nicht nur als Endzustand auftritt, sondern daß die Phasenumwandlung bei Anlegen des Feldes in der Weise vor sich geht, daß nach Erreichen des kritischen Felds an der Innenseite des Hohlzylinders sich dort bereits eine zylindrische Phasengrenze bildet, die mit einer gewissen Fortpflanzungsgeschwindigkeit ins Innere des Hohlzylinders hineinwandert, bis sie in einem Endzustand zur Ruhe kommt. Ein solches Verhalten ist zur Untersuchung des Ablaufs der Phasenumwandlung erwünscht, da die zylindrische Phasengrenze eine einfache Geometrie aufweist, die übersehbare Verhältnisse schafft, es ist naheliegend, weil die Phasengrenze nur solche Zustände durchläuft, die auch als stationäre Zustände möglich sind. Es unterscheidet sich der Hohlzylinder mit zirkularem Feld in dieser Hinsicht vorteilhaft von anderen experimentellen Anordnungen, bei denen Phasengrenzen einfacher Form stationär nicht auftreten, sondern höchstens im Verlauf einer Phasenumwandlung kurzzeitig bestehen können. Dies letztere ist aber durchaus nicht immer der Fall, was z.B. die Experimente von FABER [2] am Zylinder endlicher Länge im longitudinalen Magnetfeld zeigen.

In dieser Arbeit wurden die Vorgänge bei der Phasenumwandlung am Hohlzylinder, und zwar unmittelbar bei und kurze Zeit nach Einschalten bzw. Abschalten des Magnetfelds untersucht. Die Untersuchung

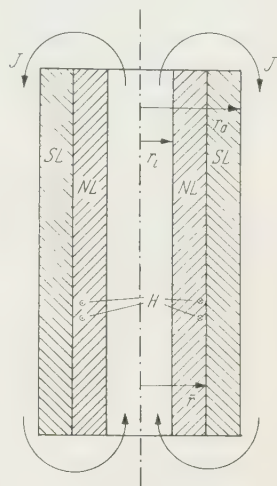


Fig. 1. Schnitt durch Hohlzylinder mit zylindrischer Phasengrenze und zirkularem Feld. NL Normalleiter, SL Supraleiter, r_i (r_a) Innen-(Außen)-Radius des Hohlzylinders, \bar{r} Radius der zylindrischen Phasengrenze, J felderzeugender Strom in toroidaler Wicklung, H Magnetfeld (gezeichnet sind die Durchstoßpunkte zweier Kraftlinien durch die Zeichenebene)

erfolgte durch Messung der zeitlichen Änderung des Magnetflusses im Hohlzylinder bzw. der durch die Flußänderung verursachten elektrischen Feldstärken an der Oberfläche des Hohlzylinders, im Fall des Einschaltens auch durch theoretische Berechnung der elektrischen Feldstärken und durch Vergleich der Rechnungen mit den Meßergebnissen. Es sollten dabei vor allem folgende Fragen geklärt werden:

a) Bildet sich beim Einschalten des Feldes, wie angenommen, eine fortschreitende, zylindrische Phasengrenze?

b) Bildet sich die zylindrische Phasengrenze sofort nach Erreichen der kritischen Feldstärke an der Innenwand des Hohlzylinders oder erst nach einiger Zeit?

c) Mit welcher Geschwindigkeit bewegt sich die Phasengrenze?

d) Welches ist der Einfluß der beim Phasenübergang auftretenden Übergangswärme sowie der Jouleschen Wärme auf die Geschwindigkeit der Phasengrenze?

Die Beantwortung dieser Fragen ist für ein besseres Verständnis der zeitlichen Vorgänge beim Phasenübergang notwendig. Neben dem Interesse, welches diese Vorgänge an sich beanspruchen, hat ihre Kenntnis in naher Zukunft möglicherweise einen gewissen praktischen Nutzen, da Anwendungen der Supraleitung in Aussicht stehen, bei denen die Geschwindigkeit der Phasenumwandlung eine wichtige Rolle spielt [3].

Zu Punkt a) sei noch bemerkt, daß das Auftreten einer sich bewegenden, zylindrischen Phasengrenze keinesfalls selbstverständlich ist, es ist lediglich eine naheliegende Annahme, deren Richtigkeit nachzuprüfen ist. Es wurde, wie ausgeführt, nahegelegt durch die Feststellung, daß sich zylindrische Phasengrenzen als stationäre Zustände experimentell realisieren lassen. Bereits dies ist nicht selbstverständlich. Es sei in diesem Zusammenhang auf die Ausführungen von W. MEISSNER verwiesen [4] sowie auf eine Arbeit des Verfassers [5] und eine weitere Arbeit gemeinsam mit G. SCHUBERT [6] über diesen Gegenstand. Es wäre immerhin denkbar, daß sich die Ausbildung der stationären, zylindrischen Grenzfläche aus ähnlichen Gründen, wie in [4] angegeben, in ganz anderer Art vollzieht als angenommen. Es wird sich aber zeigen, daß dies nicht zutrifft und sich tatsächlich die stationäre, zylindrische Grenzfläche auf dem Weg über die wandernde, allmählich langsamer werdende ausbildet.

I. Experimenteller Teil

1. Der Hohlzylinder

Der Hohlzylinder, an dem die Untersuchung durchgeführt wurde, bestand aus Blei (Bezugsquelle Dr. FRANKE, angegebene Reinheit 99,99%) und war, zur Vermeidung von Nebeneffekten, ein Einkristall.

Seine Oberfläche war elektrolytisch poliert. Der Innendurchmesser betrug 4,50 cm, der Außendurchmesser 4,86 cm, die Länge 7,95 cm. Herstellung und Bewicklung des Hohlzylinders mit den erforderlichen toroidalen Wicklungen zur Messung der Flußänderung und zur Erzeugung des zirkularen Felds sind in [1] ausführlich beschrieben. Zur Messung der Flußänderung waren zwei Lagen Kupferdraht von 0,04 mm Durchmesser und zusammen 5329 Windungen unmittelbar auf den Hohlzylinder gewickelt. Der Erzeugung des zirkularen Feldes dienten vier Lagen aus Blei-Wismut-Draht mit 0,4 mm Durchmesser von insgesamt 917 Windungen. Da der Blei-Wismut-Draht supraleitend wird und auch bleibt bei Magnetfeldern, bei denen der Bleihohlzylinder bereits normalleitend wird, hat diese Bewicklung den Vorteil, daß durch sie bei den Experimenten keine Joulesche Wärme erzeugt wird. Ist J die Stromstärke in Amp, H_i bzw. H_a die magnetischen Feldstärken in Oersted an der Innen- bzw. Außenwand des Hohlzylinders so gilt:

$$H_i = 81,1 \cdot J; \quad H_a = 75,2 \cdot J. \quad (4)$$

Man erhält Gl. (1) durch Einsetzen der oben angegebenen Zahlenwerte in die bekannte Formel für die Feldstärke in einem Toroid.

2. Die Versuchsanordnung

Während der Messungen befand sich der Hohlzylinder in einem Bad flüssigen Heliums von etwa 4,2° K. Die Fig. 2a—c zeigen schematisch die für die verschiedenen Messungen benützten Versuchsanordnungen. Fig. 2a zeigt die Versuchsanordnung, die für die ersten orientierenden Versuche verwendet wurde. Das zirkulare Feld wurde durch den Strom J aus der Batterie B (60 V) in der Blei-Wismut-Wicklung P_1 erzeugt. Die Stromstärke wurde durch den veränderlichen Widerstand R_1 eingestellt und mit dem Drehspulinstrument A gemessen. Der zeitliche Verlauf des Stroms während des Einschaltvorgangs konnte durch oszillographische Messung der Potentialdifferenz am Normalwiderstand R_2 verfolgt werden. Eingeschaltet wurde der Strom J durch einen Spannungsstoß auf das Gitter eines im Stromkreis liegenden Thyratrons Th. Die dabei erfolgende Änderung des Magnetflusses Φ erzeugte in der Cu-Spule P_2 eine Spannung, welche einem Kathodenstrahloszillographen Os (Fabrikat Philips GM 3156/01, Frequenzbereich von 0,1 bis 40000 Hz) zugeführt wurde. Das Schirmbild des Oszillographen wurde photographiert. Um den Vorgang an der richtigen Stelle des Oszillographenschirms zu erhalten, wurde durch eine in Fig. 2a nicht dargestellte Verzögerungsanordnung zuerst die Zeitablenkung des Oszillographen in Gang gesetzt und dann nach einem einstellbaren, kurzen Zeitintervall der Zündimpuls auf das Gitter des Thyratrons gegeben. Die Wicklungen P_1 und P_2 bedecken den ganzen Hohlzylinder möglichst gleichmäßig

und nicht nur einen Teil davon, wie dies in der Fig. 2a aus Gründen der Übersichtlichkeit gezeichnet wurde. Diese gleichmäßige Bewicklung ist vor allem für die felderzeugende Spule P_1 wichtig, da ungleichmäßige Bewicklung zu unerwünschten Schwankungen der magnetischen Feldstärke nach Richtung und Größe führt. Auf Fig. 2b und

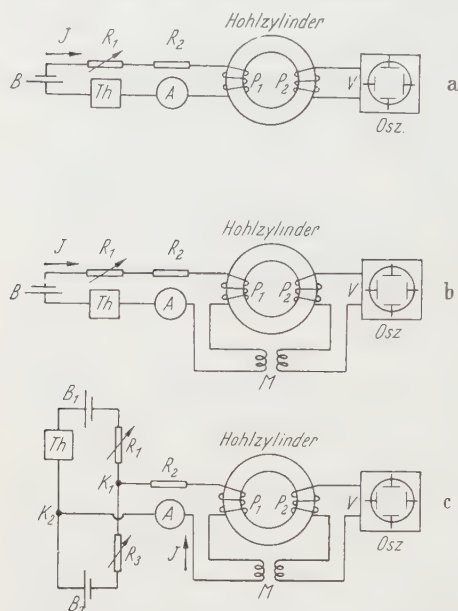


Fig. 2a-c. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung. a Zum Einschalten des Magnetfeldes (Übergang Supraleitung - Normalleitung) ohne Kompensation des Magnetflusses im Spalt zwischen Spule P_2 und Oberfläche des Hohlzylinders. b Wie a, jedoch mit Kompensation des Magnetflusses im Spalt. c Zum Ausschalten des Feldes, mit Kompensation des Magnetflusses im Spalt

2c wird weiter unten eingegangen.

Fig. 3a zeigt ein Oszillogramm, welches mit der Anordnung nach Fig. 2a gewonnen wurde. Abszisse ist die Zeit t , Ordinate die der zeitlichen Flußänderung proportionale Spannung an P_2 . Der Zeitmaßstab ist so gelegt, daß zur Zeit Null der Strom in der Wicklung P_1 eingeschaltet wird. Da der Strom zum Erreichen seines Endwertes eine gewisse Zeit benötigt, wird auch die kritische Feldstärke am Hohlzylinder nicht sofort nach Einschalten erreicht. Es sind dazu, wie weiter unten wiedergegebene Oszillogramme zeigen, im Fall der Fig. 3a etwa 2 ms erforderlich. In der Fig. 3a zeigt sich jedoch eine erhebliche, induzierte Spannung unmittelbar

nach Einschalten des Stromes, die mit zunehmender Zeit abnimmt. (In der Fig. 3a ist der Anstieg der Spannung zur Zeit 0 selbst nicht zu erkennen. Er erfolgte so schnell, daß er auf dem Film keine Schwärzung hervorrief. Zu erkennen ist jedoch der vor dem Einschalten auf der Nulllinie von links nach rechts laufende Elektronenstrahl, der zur Zeit 0 plötzlich verschwindet und nach etwa 1 ms, von hohen Spannungen kommend, etwa exponentiell abnimmt.) Nach 2 ms beginnt ein neuer, steiler Anstieg der Spannung, die ein Maximum durchläuft und dann wieder abfällt. Der erste Spannungsanstieg unmittelbar nach dem Einschalten hat seine Ursache in der Flußänderung in dem zwar sehr kleinen, aber nicht vollständig vermeidbaren Spalt zwischen der Wicklung P_2 und der Oberfläche des Hohlzylinders, der zweite Anstieg nach 2 ms rührt von der Flußänderung im Hohlzylinder selbst als Folge der

durch das Magnetfeld hervorgerufenen Umwandlung Supraleitung—Normalleitung her.

Da lediglich der Vorgang im Hohlzylinder selbst interessiert und seine Beobachtung durch die Flußänderungen im Spalt zwischen P_2 und dem Hohlzylinder erschwert wird, wurden diese durch Hinzufügen einer Gegeninduktivität M nach Fig. 2b kompensiert. Es ergibt sich damit das in Fig. 3b wiedergegebene Oszillogramm. Außer einem kurzen Zeitintervall von $t \approx 0$ bis 0,5 ms, in dem Vorgänge abliefen, die so schnell waren, daß keine Registrierung erfolgte, sind die durch die Flußänderungen im Zwischenraum hervorgerufenen Spannungen nicht mehr zu bemerken. Die Spannungen zwischen $t=0$ und 0,5 ms werden, wie eine genauere Analyse zeigte, durch Vorgänge bei der Zündung des Thyratrons hervorgerufen und interessieren hier nicht.

Der Zusammenhang zwischen der im Oszillographenkreis durch P_2 und M induzierten Spannung V und der zeitlichen Flußänderung $d\Phi/dt$ (Flußänderung lediglich im Hohlzylinder, nicht auch im Spalt zwischen Hohlzylinder und P_2) ergibt sich aus dem Induktionsgesetz:

$$V = -n \cdot 10^{-8} \cdot \frac{d\Phi}{dt} - n \cdot 10^{-8} \cdot \frac{d\Phi_{sp}}{dt} + M \frac{dJ}{dt}. \quad (2)$$

n bedeutet die Windungszahl von P_2 , Φ_{sp} den Magnetfluß im Spalt. Setzt man J in Ampere, M in Henry, Φ_{sp} und Φ in Gauß \cdot cm² ein, so erhält man V in Volt. Da Φ_{sp} dem Strom J proportional ist, heben sich bei richtiger Kompensation das 2. und 3. Glied auf der rechten Seite von (2) gerade auf und man erhält:

$$V = -n \cdot 10^{-8} \cdot \frac{d\Phi}{dt} = -5329 \cdot 10^{-8} \frac{d\Phi}{dt}. \quad (3)$$

Mit der Anordnung nach Fig. 2b wurden die nachstehend beschriebenen Messungen gemacht, soweit dabei das Magnetfeld eingeschaltet

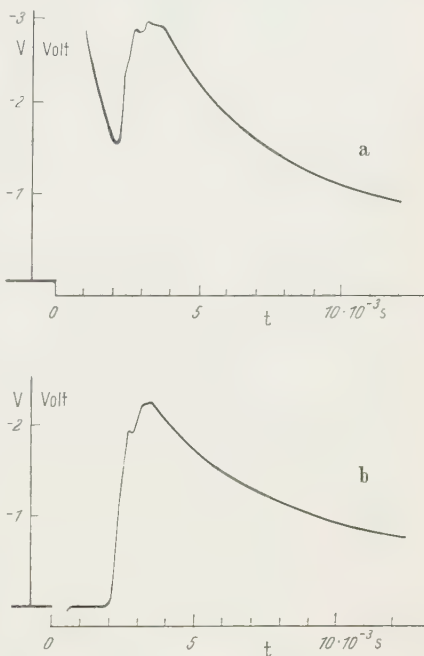


Fig. 3a u. b. Oszillogramm der induzierten Spannung beim Einschalten eines Magnetfelds von 682 (632) Oe an der Innenseite (Außenseite) des Hohlzylinders. a Mit der Versuchsanordnung nach Fig. 2a, b Mit der Versuchsanordnung nach Fig. 2b

wurde (Übergang Supraleitung—Normalleitung). Bei Messungen, bei denen das Feld ausgeschaltet wurde (Übergang Normalleitung—Supraleitung) mußte die Versuchsanordnung etwas geändert werden, weil das Thyatron durch einen Spannungsimpuls am Gitter nur gezündet, nicht aber gelöscht werden konnte. Es wurde dann die Schaltung der Fig. 2c verwendet. Bei stromlosem Thyatron liefert die Batterie B_2 den Strom in die Wicklung P_1 des Hohlzylinders, wobei dieser ganz oder teilweise normalleitend wird. Die Stromstärke wird durch R_3 eingestellt. Zündet man das Thyatron durch einen Spannungsstoß am Gitter, dann wird die Spule P_1 stromlos, sofern R_1 vorher so eingestellt wurde, daß an den Punkten K_1 , K_2 keine Spannungsdifferenz liegt. Die Batterien B_1 , B_2 und die Widerstände R_1 , R_3 bilden dann eine Brücke, in deren Mittelzweig P_1 liegt.

Die Horizontal- und Vertikalkomponente des Erdfelds am Ort des Hohlzylinders war durch je ein Paar Helmholtzscher Spulen bis auf etwa 0,5 % kompensiert.

3. Versuchsergebnisse

Fig. 4a zeigt das in Fig. 3b bereits dargestellte Oszillogramm der induzierten Spannung V bei Einschalten eines Stromes von 8,42 Amp, Fig. 4b den unmittelbar darauf bei einem zweiten Schaltvorgang auf-

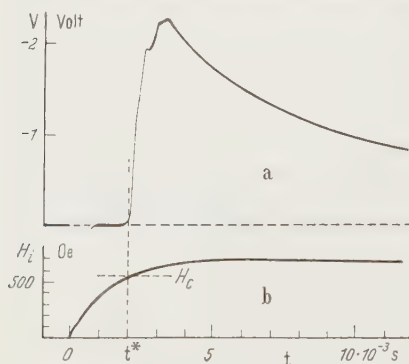


Fig. 4. a Oszillogramm der Spannung V beim Einschalten eines Magnetfelds von 682 (632) Oe an der Innenseite (Außenseite) des Hohlzylinders b Potentialdifferenz am Widerstand R_2 . Als Ordinate ist die Feldstärke an der Zylinderinnenwand, die der Potentialdifferenz proportional ist, angegeben

genommenen Verlauf der Potentialdifferenz am Widerstand R_2 . Sie ist dem Strom in P_1 proportional, diesem auch die magnetische Feldstärke an der inneren bzw. äußeren Oberfläche des Hohlzylinders. Fig. 4b gibt deshalb unmittelbar den Verlauf der magnetischen Feldstärke je nach Wahl des Ordinatenmaßstabs an der Innenseite oder Außenseite des Hohlzylinders wieder. In Fig. 4b ist als Ordinatenmaßstab die Feldstärke H_i an der Innenseite angegeben. Die dem Strom von 8,42 Amp entsprechende maximale Feldstärke, die sich nach genügend langer Zeit

einstellt, war an der Innenwand des Hohlzylinders 688 Oe, an der Außenwand 632 Oe. Die der Temperatur von 4,2° K entsprechende kritische Feldstärke H_c war 544 Oe, was den früheren Messungen des Verfassers am gleichen Hohlzylinder ([1] Punkt p_1 in Fig. 10) entnommen wurde. Der Fig. 4 ist zweierlei zu entnehmen: Erstens beginnt der durch die Phasenumwandlung hervorgerufene Anstieg der Spannung zu glei-

cher Zeit t^* , zu der die Feldstärke an der Innenwand H_c erreicht. Diese Aussage gilt mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 10^{-4}$ ms. Zweitens ist zu erkennen, daß der Verlauf der magnetischen Feldstärke bei Beginn der Phasenumwandlung keine Unregelmäßigkeiten zeigt. Es bedeutet dies, daß die Phasenumwandlung keine merkliche Rückwirkung auf den felderzeugenden Strom J hervorruft. Der Stromverlauf und damit auch der Feldverlauf ist dann lediglich durch die Batteriespannung von B , den Widerstand und die Selbstinduktion im Stromkreis von J bestimmt*. Für den Feldverlauf ergibt sich in diesem Fall auf Grund bekannter Beziehungen über den zeitlichen Einschaltvorgang eines Stromes und wegen der Proportionalität zwischen Strom und Feld [Gl. (1)]:

$$H_i = H_{i0}(1 - e^{-\gamma t}). \quad (4)$$

Dabei ist H_{i0} die sich nach genügend langer Zeit einstellende Feldstärke, γ die Zeitkonstante des Stromkreises. Nach Gl. (4) wurden verschiedene Kurven mit verschiedenen Werten von γ gezeichnet. Für $\gamma = 0,80 \cdot 10^{-3} \text{ 1/s}$ zeigten sich, abgesehen von einigen kleinen, kaum bemerkbaren Unregelmäßigkeiten für Zeiten $t < 0,5$ ms (Zündvorgang) innerhalb der Auswertegenauigkeit des Oszillogramms (Fehler etwa 4% bei $H_i = H_{i0}$) keine Abweichungen zwischen der berechneten Kurve und 4b.

Fig. 5 gibt den Verlauf von V und der aus V berechneten Geschwindigkeit der Phasengrenze w [vgl. Teil II, Gl. (54) und Teil III, Gl. (69a)] mit der Zeit für verschiedene Feldstärken wieder. Der Nullpunkt der Abszisse ist so gewählt, daß er jeweils mit dem Zeitpunkt des Einschaltens des Feldes zusammenfällt. Auf der rechten Seite jeder Kurve sind H_{i0} , der Endwert der magnetischen Feldstärke an der Hohlzylinderinnenwand, H_{a0} die gleiche Feldstärke an der Außenwand, sowie die Größe

$$\varepsilon = \frac{H_{i0} - H_c}{H_c} \quad (5)$$

angeschrieben. ε ist der auf die kritische Feldstärke bezogene Überschuß der Feldstärke an der Innenwand über den kritischen Wert. Diejenigen Feldstärken, die größer sind als die kritische, sind in der Figur unterstrichen. Beim ersten Diagramm von oben wird demnach die kritische Feldstärke sowohl an der Innen- wie auch an der Außenseite des Hohlzylinders überschritten. Eine Umwandlung zur Normalleitung muß in diesem Fall von beiden Seiten her beginnen. Anders bei den nachfolgenden Kurven mit Ausnahme der untersten. Bei diesen wird H_c nur an der Innenwand überschritten. Es liegen hier die in der Einleitung bereits erwähnten einfachen Verhältnisse vor. Beim untersten Oszillogramm

* Rückwirkungen der Ströme in P_2 auf die magnetische Feldstärke und den Stromverlauf in P_1 bleiben außer Betracht, da die Ströme in P_2 wegen des hohen Eingangswiderstands des Oszillographen sehr klein sind.

wird H_c überhaupt nicht überschritten. Es sollte keine Umwandlung erfolgen, also eine Spannung überhaupt nicht auftreten. Eine geringe induzierte Spannung ist, strenggenommen, auch bei unterkritischen Feldern zu erwarten, wenn keine Phasenumwandlung eintritt. Sie rührt von dem Magnetfluß her, der innerhalb der Eindringtiefe in den Supra-

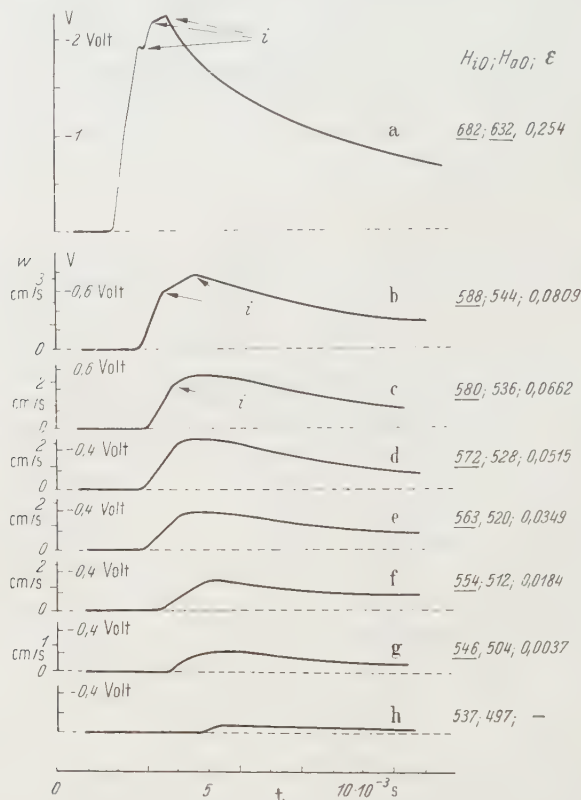


Fig. 5a—h. Oszillogramm der Spannung V beim Einschalten von Magnetfeldern verschiedener Stärke. Rechts neben jedem Oszillogramm ist die eingeschaltete Feldstärke an der Innenwand H_{i0} , an der Außenwand H_{a0} und die Größe ϵ nach Gl. (5) angegeben. Die unterstrichenen Zahlen bedeuten Feldstärken, die größer sind als die kritische Feldstärke H_c . Der links außen angegebene Ordinatenmaßstab ist die Geschwindigkeit der Phasengrenze w , die nach den weiter unten abgeleiteten Gln. (54) und (69a) der Spannung näherungsweise proportional ist

leiter eindringt. Da die Eindringtiefe sehr klein ist, ist diese Spannung bei der Empfindlichkeit der vorliegenden Anordnung nicht beobachtbar. Trotzdem tritt eine, wenn auch kleine induzierte Spannung auf, die zeigt, daß immer noch Umwandlungen zur Normalleitung erfolgen, worauf weiter unten näher eingegangen wird. Zu bemerken ist noch, daß V und damit w um so kleiner wird, je kleiner ϵ ist, und daß mit kleiner werdendem H_{i0} der Beginn der Umwandlung immer später einsetzt, da die

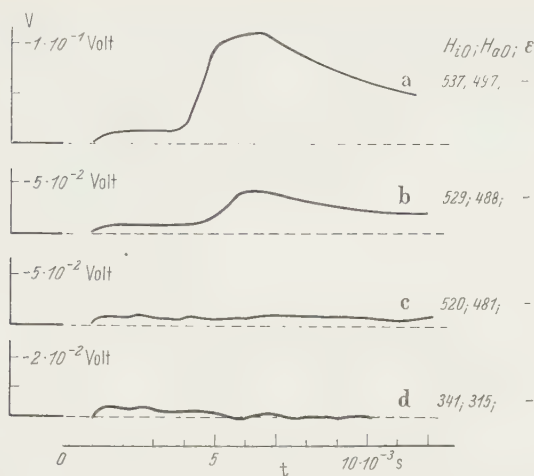


Fig. 6 a—d. Oscillogramm der Spannung V beim Einschalten von Magnetfeldern, die kleiner sind als die aus [1] bestimmte kritische Feldstärke H_c . Man beachte den größeren Maßstab gegenüber Fig. 5

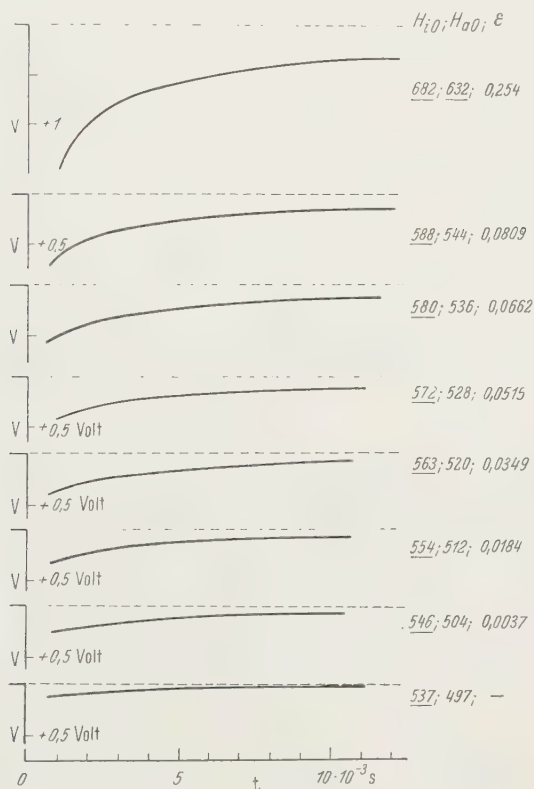


Fig. 7. Oscillogramm der Spannung V beim Ausschalten von Magnetfeldern verschiedener Stärke. Bezeichnung der Feldstärken wie in Fig. 5

Zeit immer länger wird nach der die kritische Feldstärke erreicht wird. Man erkennt dies aus Gl. (4), wenn dort $H_i = H_c$ gesetzt wird. Auf dem ansteigenden Ast weisen die Kurven gewisse Unregelmäßigkeiten auf (i in Fig. 5), während der abfallende Ast völlig glatt verläuft.

Um die Verhältnisse bei kleinen Feldstärken noch näher zu untersuchen, wurde V bei noch kleineren unterkritischen Feldern als in Fig. 5 unten aufgenommen. Dabei wurde die Verstärkung des im Oszillographen

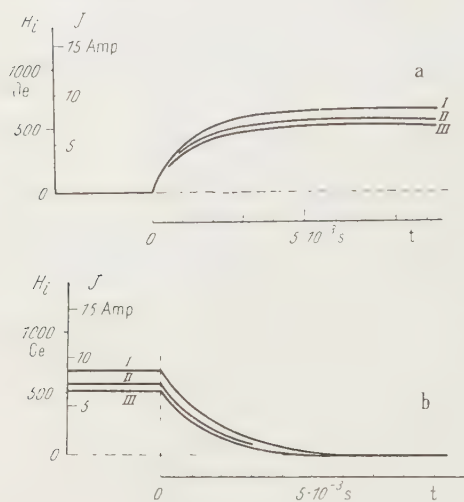


Fig. 8 a u. b. Oszillogramm der Potentialdifferenz am Widerstand R_0 . a Beim Einschalten von drei verschiedenen Feldstärken. b Beim Ausschalten von drei verschiedenen Feldstärken. Als Ordinaten sind die der Potentialdifferenz proportionale Stromstärke in der Wicklung P_1 und die magnetische Feldstärke an der Innenwand des Hohlzylinders angegeben. I: $H_{i0} = 682$ Oe; $H_{a0} = 632$ Oe. II: $H_{i0} = 580$ Oe; $H_{a0} = 536$ Oe. III: $H_{i0} = 537$ Oe; $H_{a0} = 497$ Oe

eingebauten Verstärkers erhöht. Fig. 6 zeigt das Ergebnis. Das oberste Diagramm entspricht bezüglich der Feldstärke der untersten Kurve in Fig. 5, nur ist der Ordinatenmaßstab nun ein anderer. Bei der nächstkleineren Feldstärke $H_{i0} = 529$ Oe tritt immer noch ein Spannungsanstieg auf, beim Diagramm mit $H_{i0} = 520$ Oe ist er in einem unregelmäßigen Untergrund verschwunden.

Fig. 7 zeigt den Verlauf von V beim Abschalten des Magnetfeldes. Die Bezeichnung der Diagramme ist die gleiche wie in Fig. 5. Bei der Aufnahme dieser Oszillogramme wurde die Anordnung nach Fig. 2c verwendet. Der Beginn der Umwandlung ist in diesen Kurven nicht zu

erkennen. Der Grund dafür ist, daß bei dem hier vorliegenden Übergang Normalleitung—Supraleitung die Feldstärke H_c viel schneller nach dem Beginn des Ausschaltvorgangs erreicht wird als im Fall des Einschaltens, weil, wenn die Phasengrenze vor dem Ausschalten des Feldes im Hohlzylinder liegen soll, die Feldstärke an der Innenwand nur wenig größer sein darf als H_c . Damit kommt der Beginn der Phasenumwandlung in den durch die Zündvorgänge des Thyratrons gestörten Bereich. Der Unterschied zwischen den Verhältnissen beim Ein- und Ausschalten des Feldes ergibt sich auch aus der Fig. 8, in welcher nach Art der Fig. 4b der Verlauf des Magnetfelds beim Einschalten (8a) und beim Ausschalten (8b) aufgenommen wurde. Die Ziffern I, II und III beziehen sich auf die Feldstärken 682; 632, auf 580; 536 und 537; 497 Oe. Denkt man sich eine,

aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Figur nicht gezogene, parallele Gerade zur Abszisse im Abstand $H_c = 544$ Oe, dann ist aus Fig. 8b zu ersehen, daß die kritische Feldstärke, z. B. bei Kurve I, beim Ausschalten bereits weniger als 1 ms nach dem Beginn des Schaltvorgangs erreicht wurde, im Gegensatz zum Verhalten beim Einschalten (Fig. 8a), wo dies erst nach etwa 2 ms der Fall ist. Weiter ist aus Fig. 8a zu erkennen, daß beim Einschalten die Zeit, nach welcher die kritische Feldstärke erreicht wird, um so größer ist, je kleiner H_{i0} und H_{a0} sind, eine Tatsache, die sich in Fig. 5 bemerkbar machte und bereits erwähnt wurde.

II. Theoretischer Teil

1. Allgemeines

Es wird die Geschwindigkeit der Phasengrenze beim Einschalten eines Magnetfelds und einem, Gl. (4) entsprechenden, zeitlichen Feldverlauf theoretisch berechnet. Die Geschwindigkeit selbst kann allerdings nicht unmittelbar mit den Messungen verglichen werden, da nicht sie, sondern die Spannung V , und damit die elektrische Feldstärke an der Oberfläche des Hohlzylinders ($r = r_i$ und r_a) aufgenommen wurde. Es wird daher auch der Zusammenhang zwischen der elektrischen Feldstärke und der Geschwindigkeit untersucht.

Bei der Berechnung der Geschwindigkeit genügt es nicht, nur den zeitlichen Verlauf der magnetischen Felder und der während der Feldänderungen auftretenden elektrischen Feldstärken zu berechnen, es sind vielmehr im allgemeinen auch die beim Phasenübergang auftretende Umwandlungswärme und die durch die Wirbelströme erzeugte Joulesche Wärme zu berücksichtigen. Der Einfluß dieser beiden Wärmen geht in entgegengesetzter Richtung und kann sich daher zum Teil aufheben. Die Umwandlungswärme ruft beim Übergang zur Normalleitung eine Temperaturniedrigung hervor, die Joulesche Wärme eine Temperaturerhöhung. Unter bestimmten Voraussetzungen kann der Einfluß der Temperaturänderungen auf die Geschwindigkeit so gering sein, daß er zu vernachlässigen ist. Es wird sich im Verlauf der Untersuchung ergeben, inwieweit diese Vernachlässigung im vorliegenden Fall gerechtfertigt ist.

Eine ausführliche Theorie der Fortbewegung einer unendlich ausgedehnten, ebenen und einer unendlich langen, zylindrischen Phasengrenze im longitudinalen Feld unter Berücksichtigung der Temperaturänderungen wurde von I. M. LIFSHITS [7] gegeben, eine theoretische Untersuchung des gleichen Gegenstands, jedoch ohne Berücksichtigung der Temperaturänderungen, von A. B. PIPPARD [8].

Die Ergebnisse sind auf die hier vorliegende zylindrische Phasengrenze mit zirkularem Feld nicht übertragbar, wie sich im Verlauf der folgenden Untersuchung zeigen wird. Geschwindigkeit und Ort der

Phasengrenze als Funktion der Zeit wurden daher für diesen Fall neu berechnet. Dabei wurde der durch Gl. (4) gegebene Verlauf des Magnetfelds an der Innenfläche des Hohlzylinders zugrunde gelegt.

2. Die Feldgleichungen, Rand- und Anfangsbedingungen

Es werden die nachfolgenden Bezeichnungen benützt:

- H magnetische Feldstärke,
- E elektrische Feldstärke,
- r Abstand eines Aufpunkts von der Achse des Hohlzylinders,
- \bar{r} Abstand der Phasengrenze von der Achse,
- H_c kritische Feldstärke,
- λ_n Wärmeleitvermögen im normalleitenden Zustand,
- λ_s Wärmeleitvermögen im supraleitenden Zustand,
- T Temperatur,
- T_0 Anfangstemperatur zur Zeit $t=0$ (Badtemperatur),
- σ_n elektrische Leitfähigkeit im normalleitenden Metall,
- σ_s elektrische Leitfähigkeit der Ohmschen Ströme im supraleitenden Metall,
- c_n Wärmekapazität pro Volumeneinheit im Normalleiter,
- c_s Wärmekapazität pro Volumeneinheit im Supraleiter,
- c Lichtgeschwindigkeit,
- q isotherme Übergangswärme für den Phasenübergang Supra-Normalleitung pro Volumeneinheit,
- A Supraleitkonstante,
- $k_n = 4\pi \sigma_n / c^2$,
- $1/r_s^2 = 1/c^2 A$.

Wegen der hier vorliegenden Rotationssymmetrie verläuft die magnetische Feldstärke zirkular, alle Feldlinien sind Kreise, deren Mittelpunkte auf der Zylinderachse liegen. Die elektrische Feldstärke ist parallel zur Zylinderachse. Es sei bemerkt, daß die kritische Feldstärke H_c nach der London-von Laueschen Theorie der Supraleitung nicht nur Funktion der Temperatur, sondern, angenommen, bei einer zylindrischen Phasengrenze auch Funktion des Radius \bar{r} ist. Bei den hier vorliegenden großen Werten von \bar{r} gegenüber der „Eindringtiefe“ des Magnetfeldes ist jedoch die Abhängigkeit von \bar{r} so klein, daß sie vernachlässigt werden kann, so daß hier H_c immer als Funktion der Temperatur allein angesetzt wird. Sie wird im folgenden der Deutlichkeit halber meist bei H_c als Argument mit angegeben. Das bisher und auch künftig verwendete H_c ohne Angabe der Temperatur bezieht sich immer auf die Temperatur T_0 .

Der Einfluß der endlichen Länge des Hohlzylinders, der in unmittelbarer Nähe der Endflächen zum Auftreten einer radialen Komponente

der elektrischen Feldstärke führt, wird hier nicht berücksichtigt, da er, wie die Untersuchung in [I] zeigte, beim Auftreten der stationären zylindrischen Phasengrenze keine wesentliche Rolle spielt.

Im folgenden wird stets das Gaußsche Maßsystem verwendet. Aus den Maxwellschen Gleichungen der Elektrodynamik erhält man bei Vernachlässigung der Verschiebungsströme und unter Beachtung der vorliegenden Symmetrieverhältnisse als Differentialgleichung für H im Hohlzylinder, soweit er *normalleitend* ist ($r < \bar{r}$) (ein Punkt über einem Buchstaben bedeutet Differentiation nach der Zeit):

$$\frac{\partial^2 H}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial H}{\partial r} - \frac{1}{r^2} H - k_n \dot{H} = 0. \quad (6)$$

Für E gilt:

$$\frac{\partial E}{\partial r} = \frac{1}{c} \dot{H}. \quad (7)$$

Mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes erhält man aus den Maxwellschen Gleichungen E auch explizit:

$$E = \frac{c}{4\pi\sigma_n} \left\{ \frac{H}{r} + \frac{\partial H}{\partial r} \right\}. \quad (8)$$

Entsprechend ergibt sich für H im *supraleitenden* Teil des Hohlzylinders ($r > \bar{r}$) mit Hilfe der Londonschen Gleichungen, zusammen mit den Maxwellschen:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial H}{\partial r} - \left(\frac{1}{r_s^2} + \frac{1}{r^2} \right) H - \frac{\sigma_s}{\sigma_n} k_n \dot{H} = 0. \quad (9)$$

Außerdem gilt für E auch hier die Gl. (7).

Für das Magnetfeld gilt die Anfangsbedingung, daß es im normalleitenden und im supraleitenden Teil des Hohlzylinders zur Zeit $t=0$ (Zeit des Einschaltens) Null sein muß. Die Randbedingungen schreiben H an den Stellen $r=r_i$ und r_a als Funktion der Zeit vor, wobei im vorliegenden Fall Gl. (4) für die Innenwand und eine entsprechende für die Außenwand einzusetzen ist. Hinzu kommt noch die Bedingung bei $r = \bar{r}$:

$$H(\bar{r}; t) = H_c(T), \quad (10)$$

die besagt, daß die magnetische Feldstärke an der Phasengrenze gerade den kritischen Wert haben muß. Ferner müssen die magnetischen und elektrischen Feldstärken an der Phasengrenze stetig sein.

Das Temperaturfeld im Hohlzylinder ergibt sich aus der Wärmeleitungsgleichung; sie ist für den supraleitenden und normalleitenden Teil getrennt anzuschreiben, da die Koeffizienten in beiden Teilen verschieden sind. Für den zylindersymmetrischen Fall lautet sie:

$$\dot{T} = \frac{\lambda_n}{c_n} \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right\} + \frac{1}{c_n} \sigma_n E^2 \quad (11)$$

$$\dot{T} = \frac{\lambda_s}{c_s} \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right\} + \frac{1}{c_s} \sigma_s E^2. \quad (12)$$

Gl. (11) gilt für $r < \bar{r}$, Gl. (12) für $r > \bar{r}$. Das zweite Glied auf der rechten Seite wird durch die dem Hohlzylinder in Form von Joulescher Energie zugeführte Wärme hervorgerufen. Anfangsbedingung für das Temperaturfeld ist, daß zur Zeit $t=0$ die Temperatur überall gleich der Anfangstemperatur T_0 sein muß. Die Randbedingungen können in weiten Grenzen variieren. Die extremen Fälle sind einerseits die vollständige thermische Isolierung des Hohlzylinders gegenüber seiner Umgebung, wobei der Temperaturgradient für $r=r_i$ und r_a verschwinden muß, andererseits der unendlich gute Wärmekontakt mit einem umgebenden Bad der Temperatur T_0 , demzufolge die Temperatur an der Innen- und Außenwand konstant und gleich T_0 bleibt.

An der Phasengrenze kommen als weitere Bedingungen hinzu:

$$T_s = T_n \quad (13)$$

$$\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial r} - \lambda_n \frac{\partial T_n}{\partial r} = q \cdot \frac{d\bar{r}}{dt}. \quad (14)$$

Dabei ist T_n und T_s die nach (11) bzw. (12) zu berechnende Temperatur an der Phasengrenze, die wegen der endlichen Werte der Wärmeleitfähigkeit in beiden Phasen stetig sein muß. Gl. (14) besagt, daß die durch Wärmeleitung der Phasengrenzfläche pro Zeiteinheit zugeführte Wärmemenge gleich der bei der Phasenumwandlung auftretenden Übergangswärme q ist.

Die Lösung der Gln. (6), (7), (9), (11) und (12) mit den Anfangs- und Randbedingungen, einschließlich der Bedingungen an der Phasengrenze führt zur Bestimmung des Orts der Phasengrenze als Funktion der Zeit und damit der Geschwindigkeit. Man erkennt dies aus Gl. (10), die den Zusammenhang zwischen \bar{r} und t ergibt, wenn $H(r; t)$ und $T(r; t)$ als Funktionen von r und t bekannt sind.

3. Die Differentialgleichung für die Geschwindigkeit der Phasengrenze

Zur bequemeren Rechnung werden reduzierte Größen h , e , ζ und τ durch folgende Beziehungen eingeführt:

$$h = \frac{H}{H_c(T_0)}; \quad e = \frac{t_0 c}{r_0 H_c(T_0)} \cdot E; \quad (15)$$

$$\zeta = \frac{r}{r_0} - \frac{r_i}{r_0} = \frac{r}{r_0} - \zeta_i; \quad \zeta_i = \frac{r_i}{r_0}; \quad (16)$$

$$\tau = \frac{t - t^*}{t_0}. \quad (17)$$

Im folgenden wird, soweit nicht unbedingt erforderlich, bei reduzierten Größen das Wort „reduziert“ im Text fortgelassen. r_0 und t_0 sind vorerst beliebige Parameter mit den Dimensionen Länge und Zeit. r_0 wir so

gewählt, daß

$$\frac{r_0^2 k_n}{t_0} = 1. \quad (18)$$

Für t_0 wird eine Sekunde genommen, so daß τ eine Zahl ist, deren Wert mit der Zeit in Sekunden übereinstimmt, wenn als Zeitnullpunkt nicht die Zeit des Einschaltens, sondern die Zeit t^* , zu der das kritische Feld an der Innenseite erreicht wird, genommen wird. Die Anfangsbedingungen für das Magnetfeld sind nun andere, weil dieses zur Zeit $\tau=0$ nicht mehr überall 0 ist. Der supraleitende Hohlzylinder befindet sich vor $\tau=0$ bereits in einem zunehmenden Magnetfeld, welches innerhalb der sehr kleinen Eindringtiefe eindringt. Dieses Eindringen geht quasi-statisch vor sich, wie ein Vergleich der Zeit t^* (vgl. Fig. 4) mit der Zeit ergibt, die zum Aufbau eines stationären Felds im Supraleiter erforderlich ist. Letztere beträgt nach G. SCHUBERT [9] etwa 10^{-12} s. Anfangsbedingung zur Zeit $\tau=0$ ist daher nun die stationäre Feldverteilung im Supraleiter. Das Innere des Supraleiters ist dabei praktisch feldfrei, innerhalb der Eindringtiefe erfolgt ein Ansteigen der Feldstärke zu den Werten an der Innen- bzw. Außenfläche des Hohlzylinders.

Mit (15), (16) und (17) ergeben sich aus (6), (7) und (8):

$$\frac{\partial^2 h}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{\zeta + \zeta_i} \frac{\partial h}{\partial \zeta_i} - \frac{1}{(\zeta + \zeta_i)^2} h - \frac{\partial h}{\partial \tau} = 0; \quad (6a)$$

$$\frac{\partial e}{\partial \zeta} = \frac{\partial h}{\partial \tau}; \quad (7a)$$

$$e = \frac{1}{\zeta + \zeta_i} h + \frac{\partial h}{\partial \zeta}. \quad (8a)$$

Es sei $\bar{\zeta}$ die Koordinate der Phasengrenze, \bar{e} die elektrische Feldstärke am Ort der Phasengrenze im Supraleiter. Soweit erforderlich, werden Orts- und Zeitkoordinaten den Feldstärken im folgenden als Argument beigelegt. Wie im Anhang gezeigt ist, erhält man durch Integration der Gl. (7a):

$$-\bar{e} = h(\bar{\zeta}; \tau) \frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} + u - e_a. \quad (19)$$

In (19) ist e_a die elektrische Feldstärke an der Außenwand des Hohlzylinders, u ist gegeben durch:

$$u = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\int_{\bar{\zeta} + \Delta\bar{\zeta}}^{\zeta_a} h(\zeta; \tau + \Delta\tau) d\zeta - \int_{\bar{\zeta}}^{\zeta_a} h(\zeta; \tau) d\zeta}{\Delta\tau}, \quad (20)$$

wobei in den Integralen $\bar{\zeta}$ der Ort der Phasengrenze zur Zeit τ , $\bar{\zeta} + \Delta\bar{\zeta}$ zur Zeit $\tau + \Delta\tau$ und ζ_a die dem Außenradius r_a entsprechende reduzierte Koordinate ist. \bar{e} aus (19) muß gleich sein der aus (8a) sich ergebenden

Feldstärke an der Phasengrenze im Normalleiter. Daraus folgt:

$$\frac{1}{\bar{\zeta} + \zeta_i} h + \left(\frac{\partial h}{\partial \bar{\zeta}} \right)_{\bar{\zeta}} = -h(\bar{\zeta}; \tau) \frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} - u + e_a. \quad (21)$$

Setzt man

$$h = \frac{g(\zeta; \tau)}{\zeta + \zeta_i}, \quad (22)$$

so geht (21) über in

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \bar{\zeta}} \right)_{\bar{\zeta}} = -g(\bar{\zeta}; \tau) \frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} + (\bar{\zeta} + \zeta_i) \{e_a - u\}. \quad (23)$$

Entwicklung von g in eine Taylor-Reihe nach $\bar{\zeta}$ ergibt:

$$g(\zeta; \tau) = a_0(\tau) + a_1(\tau)\bar{\zeta} + \Theta_1; \quad (24)$$

mit den Entwicklungskoeffizienten $a_n(\tau)$ und dem Restglied:

$$\Theta_1 = \sum_2^{\infty} a_n \bar{\zeta}^n = \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \bar{\zeta}^2} \right)_{\bar{\zeta}=\eta_1} \cdot \bar{\zeta}^2; \quad 0 \equiv \eta_1 \equiv \bar{\zeta}. \quad (25)$$

Es wird sich später zeigen, daß im vorliegenden Fall Θ_1 gegen die beiden ersten Reihenglieder vernachlässigt werden kann. Aus (22), (24) und (15) folgt für $\bar{\zeta} = 0$:

$$h(0; \tau) = H_i/H_c(T_0) = a_0(\tau)/\zeta_i. \quad (26)$$

Wie aus (26) zu ersehen, erfüllt (24) die Randbedingung für das Magnetfeld bei $r=r_i$, wenn der Entwicklungskoeffizient a_0 nach (26) durch H_i bestimmt wird. a_0 ist also im folgenden eine gegebene Funktion der Zeit. Da H_i mit der Zeit dem konstanten Wert $H_{i,0}$ zustrebt, nähert sich auch $a_0(\tau)$ asymptotisch einem konstanten Endwert $a_0(\infty)$.

Im Hohlzylinder stellt sich genügend lange nach Beginn der Phasenumwandlung, wie bereits bemerkt, ein stationärer Zustand ein, in dem sich das Magnetfeld nicht mehr ändert. Im Normalleiter muß die magnetische Feldstärke dann umgekehrt proportional r sein (Feldstärke in toroidaler Spule). Man erkennt aus Gl. (22), wenn man berücksichtigt, daß wegen Gl. (16) der Nenner von Gl. (22) proportional r ist, daß dies nur dann der Fall ist, wenn $g(\zeta, \tau)$ im Limes für $\tau \rightarrow \infty$ zeitlich und örtlich konstant wird. Setzt man in Gl. (22) $\bar{\zeta} = 0$ ein, dann ergibt sich durch Vergleich von (22) und (26)

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} g(\zeta; \tau) = a_0(\infty). \quad (27)$$

Gl. (27) besagt, daß für Zeiten, die so groß sind, daß sich der stationäre Zustand bereits eingestellt hat, alle Glieder der Reihenentwicklung von g außer dem ersten, $a_0(\tau)$, verschwinden. Für kleinere Zeiten ergeben die Abweichungen der Funktion g von $a_0(\tau)$ die Abweichungen des zeitlich veränderlichen Felds vom stationären Endzustand.

Aus (24) folgt durch Differenzieren:

$$\frac{\partial g(\bar{\zeta}; \tau)}{\partial \bar{\zeta}} = a_1 + \Theta_2; \quad (28)$$

mit dem Restglied:

$$\Theta_2 = \sum_2^{\infty} n a_n \bar{\zeta}^{n-1} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \bar{\zeta}^2} \right)_{\bar{\zeta}=\eta_2} \cdot \bar{\zeta}; \quad 0 \geq \eta_2 \geq \bar{\zeta}. \quad (29)$$

Wird an Stelle der kritischen Feldstärke $H_c(\bar{T})$ (der Strich über der Temperatur gibt an, daß es sich um die Temperatur am Ort der Phasengrenze handelt) g_c eingeführt durch:

$$\frac{g_c(\bar{\zeta}; \bar{T})}{\bar{\zeta} + \bar{\zeta}_i} = \frac{H_c(\bar{T})}{H_c(T_0)}, \quad (30)$$

dann geht die Bedingung (10) über in:

$$g(\bar{\zeta}; \tau) = g_c(\bar{\zeta}; \bar{T}). \quad (31)$$

Aus Gl. (23) erhält man mit (24), (28), (30) und (31) eine gewöhnliche Differentialgleichung zur Berechnung des Radius der Phasengrenze als Funktion der Zeit:

$$\frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} = \frac{a_0(\tau) - g_c(\bar{\zeta}; \bar{T}) + \Theta_1 - \Theta_2 \bar{\zeta}}{\bar{\zeta} \cdot g_c(\bar{\zeta}; \bar{T})} - \frac{(\bar{\zeta} + \bar{\zeta}_i)(e_a - u)}{g_c(\bar{\zeta}; \bar{T})}. \quad (32)$$

Das vorliegende Problem der Berechnung des Orts der Phasengrenze als Funktion der Zeit ist durch die Gln. (32), (11) und (12), zu denen noch die Bedingungen (13), (14) und (30), die thermischen Randbedingungen an der Innen- und Außenseite des Hohlzylinders und die Umrechnungsbeziehungen (16), (17) zwischen ursprünglichen und red. Koordinaten treten, bestimmt. Zur Lösung der Differentialgleichungen werden folgende, später als zulässig nachgewiesene, vereinfachende Annahmen gemacht:

α) In Gl. (32) wird $\Theta_1 - \Theta_2 \bar{\zeta}$ vernachlässigt gegenüber $a_0(\tau) - g_c(\bar{\zeta}; \bar{T})$. Dies ist naheliegend, weil Θ_1, Θ_2 Restglieder von Reihenentwicklungen sind.

β) Das zweite Glied auf der rechten Seite von Gl. (32) wird gegenüber dem ersten vernachlässigt, weil es im wesentlichen nur die sicher sehr kleine zeitliche Änderung desjenigen Teils des Magnetflusses im Supraleiter enthält, der bei der Bewegung der Phasengrenze vor dieser innerhalb einer Entfernung von der Größenordnung der Eindringtiefe hergeschoben wird (s. Anhang).

γ) Die Wärmeleitung im normalleitenden und supraleitenden Teil des Hohlzylinders wird als unendlich groß angesehen, so daß keine

Temperaturdifferenzen im ganzen Hohlzylinder auftreten können. Gl. (13) ist dann immer erfüllt.

Die Zulässigkeit dieser Vereinfachungen wird weiter unten, wie schon erwähnt, nachgeprüft. Sie folgt auch aus dem in Kap. III angestellten Vergleich der theoretisch gewonnenen mit den experimentellen Kurven.

Mit α) und β) geht Gl. (32) über in

$$\frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} = \frac{a_0(\tau) - g_c(\bar{\zeta}; \bar{T})}{\bar{\zeta} \cdot g_c(\bar{\zeta}; \bar{T})}. \quad (33)$$

Gl. (33) werde zunächst gelöst für folgende, thermische Randbedingungen:

a) Unendlich guter Wärmekontakt mit dem umgebenden Heliumbad. Die Temperatur ist stets gleich der Anfangstemperatur T_0 . (Isothermer Fall.) In diesem Fall spielen die Übergangswärme an der Phasengrenze und die Joulesche Wärme keine Rolle.

b) Völlige thermische Isolierung des Hohlzylinders gegenüber seiner Umgebung. (Adiabatischer Fall.) Die Temperatur des Hohlzylinders hängt in diesem Fall von der Übergangswärme an der Phasengrenze und der Jouleschen Wärme ab. Die letztere wird aus Gründen, auf die sogleich eingegangen wird, vernachlässigt. Dann hängt die Temperatur des Hohlzylinders nur davon ab, welcher Bruchteil supraleitenden Materials normalleitend geworden ist, also vom Ort der Phasengrenze im Metall.

Mit a) und b) erhält man zwei verschiedene Lösungen der Gl. (33), die sich, wie die nachfolgenden Rechnungen ergeben, für den Bereich der durchgeführten Messungen nur wenig voneinander unterscheiden. Es läßt sich weiter durch eine einfache Überlegung zeigen, daß die Geschwindigkeit der Phasengrenze nach Gl. (33) für *beliebige*, thermische *Randbedingungen* zwischen den nach a) und b) berechneten Geschwindigkeiten liegen muß, sofern die beim Phasenübergang erzeugte Joulesche Wärme kleiner ist als die Übergangswärme. Ist letzteres der Fall, so kann sich der Hohlzylinder beim Übergang zur Normalleitung höchstens abkühlen, keinesfalls erwärmen. Die Temperatur kann also nicht größer sein als die Anfangstemperatur T_0 , die im Fall a) unverändert bleibt. Sie kann aber auch nicht kleiner sein als die Temperatur, die man im Fall b) erhält, weil sich die niedrigste Temperatur dann ergibt, wenn, wie in b) angenommen, keine Wärme vom umgebenden Bad in das Metall fließen kann und wenn die Joulesche Wärme nicht berücksichtigt wird. Im allgemeinen Fall liegt daher die Temperatur zwischen der Temperatur für die beiden speziellen Fälle a) und b); entsprechendes gilt für den Wert der Funktion $g_c(\bar{\zeta}, \bar{T})$ nach Gl. (30), weil die kritische Feldstärke mit abnehmender Temperatur stets zunimmt und für $d\bar{\zeta}/d\tau$ nach Gl. (33).

Daß die Joulsche Wärme im experimentell untersuchten Bereich kleiner als die Übergangswärme ist, wird im folgenden noch nachgewiesen.

4. Lösungen der Differentialgleichung (33) für den isothermen und adiabatischen Fall

a) *Isothermer Fall.* Es gilt $H_c(T) = H_c(T_0)$ und daher wegen Gl. (30):

$$g_c = \bar{\zeta} + \zeta_i. \quad (34)$$

g_c ist nur Funktion von $\bar{\zeta}$ und nicht von \bar{T} , wodurch Gl. (33) lösbar wird. (34) in (33) eingesetzt ergibt die Differentialgleichung für die Geschwindigkeit im isothermen Fall.

$$\frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} = \frac{a_0(\tau) - (\bar{\zeta} + \zeta_i)}{\bar{\zeta}(\bar{\zeta} + \zeta_i)}. \quad (35)$$

Zu ihrer Lösung ist die Kenntnis der Funktion a_0 erforderlich, die nach Gl. (26) durch den Verlauf der magnetischen Feldstärke an der Innenwand gegeben ist. Hat diese Feldstärke einige Zeit nach dem Einschalten (genau eigentlich erst nach der Zeit $\tau = \infty$) ihren Endwert H_{i0} erreicht, so berechnet sich der Endwert $\bar{\zeta}_\infty$ der Phasengrenze, der dem stationären Zustand ($d\bar{\zeta}/d\tau = 0$) zugehört, aus

$$\bar{\zeta}_{\tau \rightarrow \infty} = a_0(\infty) - \zeta_i. \quad (36)$$

Gl. (36) ergibt sich durch Nullsetzen des Zählers in Gl. (35). Hier zeigt sich ein grundsätzlicher Unterschied zwischen dem Verlauf der Geschwindigkeit beim Hohlzylinder mit zirkularem Feld und dem von LIFSHITS und PIPPAARD behandelten Fall des unendlich langen Zylinders im longitudinalen Feld. Bei letzterem geht die Phasenumwandlung bei Anlegen eines überkritischen Magnetfelds so lange weiter, bis der ganze Zylinder normalleitend geworden ist; beim Zylinder mit zirkularem Feld dagegen kommt die Phasengrenze an der durch Gl. (36) gegebenen Stelle zur Ruhe.

Wird das Feld H_{i0} ohne Übergang sofort eingeschaltet (Sprungfunktion), was in Wirklichkeit natürlich nicht möglich ist, dann vereinfacht sich Gl. (35) zu

$$\frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} = \frac{a_0(\infty) - (\bar{\zeta} + \zeta_i)}{\bar{\zeta}(\bar{\zeta} + \zeta_i)}. \quad (37)$$

Diese Gleichung ist separierbar und ergibt als Lösung:

$$\tau - \tau_0 = a_0(\infty) [\zeta_i - a_0(\infty)] \ln |\bar{\zeta} + (\zeta_i - a_0(\infty))| - a_0(\infty) \bar{\zeta} - \bar{\zeta}^2/2. \quad (38)$$

τ_0 ist die Integrationskonstante. Die Lösung (38) hat wegen der physikalisch unmöglichen Annahme plötzlichen Einschaltens von H_{i0} die Eigenschaft, daß die Geschwindigkeit zu Beginn ($\tau = 0$; $\bar{\zeta} = 0$) unendlich

wird, denn der Nenner in (37) wird 0 und der Zähler bleibt endlich. Während des Einschaltvorgangs beschreibt Gl. (38) daher nicht die wirklich vorliegenden Verhältnisse. Die Lösung ist jedoch brauchbar zur Berechnung des Orts der Phasengrenze für Zeiten, die so groß sind, daß $a_0(\tau)$ seinen konstanten Endwert $a_0(\infty)$ bereits hinreichend genau angenommen hat.

Der Verlauf von $\bar{\zeta}$ wurde im Bereich $0 < \tau \leq 5,5 \cdot 10^{-3}$ aus Gl. (35) mit Hilfe des einfachen Polygonzugverfahrens bei einer Schrittweite $\Delta\tau$ von $0,25 \cdot 10^{-3}$ für $0 < \tau \leq 2 \cdot 10^{-3}$ und $0,50 \cdot 10^{-3}$ für $2 \cdot 10^{-3} < \tau \leq 5,5 \cdot 10^{-3}$ berechnet. Für $\tau > 5,5 \cdot 10^{-3}$ wurde $\bar{\zeta}$ nach Gl. (38) bestimmt, wobei die Integrationskonstante τ_0 so gewählt wurde, daß die nach (35) und (38) berechneten Kurven stetig ineinander übergehen. Für $\zeta_i = r_i/r_0$ wurde der Wert 3,18 verwendet. Er berechnet sich aus dem Innenradius des Hohlzylinders und wegen Gl. (18) und der Definition von k_n (s. S. 340) aus der elektrischen Leitfähigkeit σ_n des normalleitenden Metalls bei der Temperatur T_0 . Für σ_n wurde

$$\sigma_n = 1,44 \cdot 10^{20} \text{ 1/s}$$

eingesetzt. Dieser Wert der Leitfähigkeit, der für r_0 0,707 cm ergibt, wurde von F. SCHMEISSNER im Tieftemperaturinstitut der Kommission an einer polykristallinen Bleiprobe gemessen, die aus dem gleichen Material bestand wie der untersuchte Hohlzylinder. Bei der Berechnung von $\bar{\zeta}$ wurde ein Feldverlauf an der Innenwand zugrunde gelegt, wie er in den Experimenten vorlag und wie er durch Gl. (4) gegeben ist. Es wurden drei verschiedene Lösungen von Gl. (35) berechnet, die sich hauptsächlich durch das verwendete H_{i0} unterscheiden. Daneben ändert sich auch γ von Fall zu Fall etwas, weil γ vom Widerstand R_2 in der Versuchsanordnung (Fig. 2b) abhängt und R_2 zur Änderung von H_{i0} variiert werden muß. Die folgende Tabelle gibt die Werte von H_{i0} , ε (nach Gl. 5) und γ :

Tabelle

H_{i0} in Oe	588	572	554
ε	0,0809	0,0515	0,0184
γ in 1/s	$0,930 \cdot 10^{+3}$	$0,955 \cdot 10^{+3}$	$0,988 \cdot 10^{+3}$

Fig. 9 zeigt das Ergebnis. Gestrichelt sind die Endwerte $\bar{\zeta}_{\tau \rightarrow \infty}$ nach Gl. (36) eingezeichnet, denen sich $\bar{\zeta}$ asymptotisch annähert. Fig. 10 zeigt das Verhalten von $\bar{\zeta}$ in unmittelbarer Nähe des Zeitnullpunkts (ausgezogene Kurven). Es ist zu erkennen, daß die Geschwindigkeit zu Beginn der Umwandlung nicht unendlich wird, wie dies bei plötzlichem Einschalten des Magnetfelds nach Gl. (37) der Fall wäre.

Bei Anwendung des Polygonzugverfahrens zur Lösung von Gl. (35) entsteht die Schwierigkeit, daß beim ersten Schritt $d\bar{\zeta}/d\tau$ nicht berechnet werden kann, weil für $\bar{\zeta} = 0$ und $\tau = 0$ Zähler und Nenner 0 sind und der

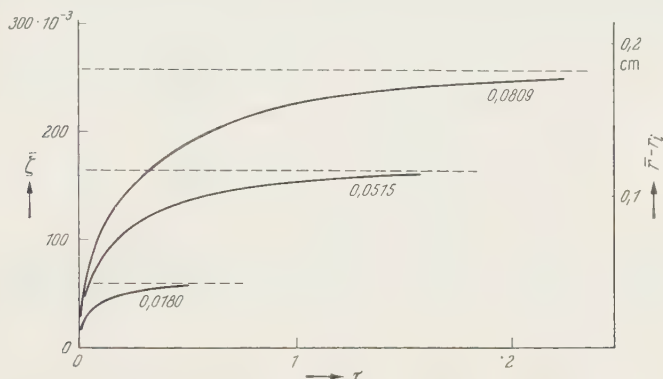


Fig. 9. Ort der Phasengrenze als Funktion der Zeit im isothermen Fall in reduzierten Koordinaten (linker Ordinatenmaßstab) und in cm (rechter Ordinatenmaßstab). Die drei Kurven gehören zu den in der Tabelle angeführten Werten von H_{i0} , ϵ und γ . Die an den Kurven angeschriebenen Zahlen sind die Werte von ϵ

Quotient damit unbestimmt wird. Differenzieren von Zähler und Nenner der Gl. (35) nach τ und Grenzübergang ergibt die Anfangsgeschwindigkeit:

$$\left(\frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} \right)_{\tau=0} = \frac{1}{\zeta_i} \left\{ \sqrt{\zeta_i \frac{da_0(\tau)}{d\tau} + \frac{1}{4}} - \frac{1}{2} \right\}. \quad (39)$$

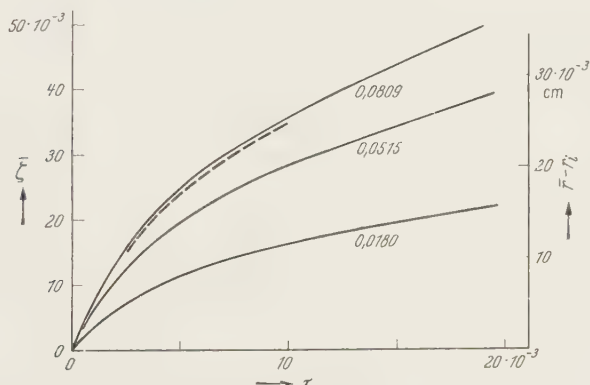


Fig. 10. Ort der Phasengrenze als Funktion der Zeit für kleine Werte von τ in reduzierten Koordinaten (linker Ordinatenmaßstab) und in cm (rechter Ordinatenmaßstab). Die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf den isothermen Fall, die gestrichelte auf den adiabatischen. Die angeschriebenen Zahlen sind die Werte von ϵ

b) Adiabatischer Fall (ohne Joulesche Wärme). Da die Temperatur des Hohlzylinders in diesem Fall nur davon abhängt, welcher Bruchteil des Metalls normalleitend wurde, ist T nur Funktion von $\bar{\zeta}$, die jetzt berechnet wird. Es seien v_n und v_s die Volumen des supra- bzw. normalleitenden Metalls in cm^3 pro Längeneinheit des Hohlzylinders. Aus den

Gln. (11), (12) erhält man durch multiplizieren mit $2\pi c_n r (2\pi c_s r)$ und Integration über r von r_i bis \bar{r} (\bar{r} bis r_a) für beliebige Werte von λ_n und λ_s unter Berücksichtigung der Adiabase (verschwindender Temperaturgradient für $r = r_i$ und r_a):

$$c_n v_n \frac{2\pi}{v_n} \int_{r_i}^{\bar{r}} r \dot{T} dr = 2\pi \lambda_n \bar{r} \left(\frac{\partial T_n}{\partial r} \right)_{\bar{r}}, \quad (40)$$

$$c_s v_s \frac{2\pi}{v_s} \int_{\bar{r}}^{r_a} r \dot{T} dr = 2\pi \lambda_s \bar{r} \left(\frac{\partial T_s}{\partial r} \right)_{\bar{r}}. \quad (41)$$

Die Summe von Gl. (40) und (41) ergibt zusammen mit Gl. (14):

$$c_n v_n \frac{2\pi}{v_n} \int_{r_i}^{\bar{r}} r \dot{T} dr + c_s v_s \frac{2\pi}{v_s} \int_{\bar{r}}^{r_a} r \dot{T} dr = -2\pi \bar{r} \frac{d\bar{r}}{dt} \cdot q. \quad (42)$$

Gehen die Wärmeleitfähigkeiten λ_s und λ_n , der in der vorigen Ziffer eingeführten Vereinfachung γ entsprechend, gegen unendlich, so gehen alle Temperaturgradienten gegen 0. \dot{T} in den Integralen der Gl. (42) ist dann vom Ort nicht mehr abhängig und kann vor die Integrale gezogen werden. Aus (42) folgt:

$$\{c_n v_n + c_s v_s\} \dot{T} = -2\pi \bar{r} \frac{d\bar{r}}{dt} q. \quad (43)$$

Multiplizieren von (43) mit dt und Einführung des Quotienten

$$\nu = \frac{v_n}{v_n + v_s},$$

der den Anteil normalleitenden Volumens am Gesamtvolumen bedeutet, ergibt mit Berücksichtigung von $dv_n = 2\pi \bar{r} d\bar{r}$:

$$dT = \frac{-q dv}{\nu c_n + (1-\nu) c_s} \quad (44)$$

und durch Integration den Zusammenhang zwischen ν und T

$$T - T_0 = \frac{-q}{c_n - c_s} \ln \left| \nu \frac{c_n - c_s}{c_s} + 1 \right|. \quad (45)$$

Bei der Integration wurden q , c_n und c_s als temperaturunabhängige Größen behandelt, was hier gestattet ist, da die Temperaturdifferenz $T - T_0$ stets hinreichend klein bleibt. Mit Hilfe von Gl. (16) berechnet man den Zusammenhang zwischen ν und $\bar{\xi}$ zu

$$\nu = \frac{(\bar{\xi}_0^2 + 2\bar{\xi}_i^2)}{\bar{\xi}_i^2 \left\{ \left(\frac{r_a}{r_i} \right)^2 - 1 \right\}}. \quad (46)$$

(46) in (45) eingesetzt ergibt dann T als Funktion der reduzierten Koordinate der Phasengrenze $\bar{\xi}$.

Den Zusammenhang zwischen der Temperatur T und der kritischen Feldstärke $H_c(T)$ vermittelt die Schwellwertkurve. Da die Temperaturdifferenzen $T - T_0$ nur klein sind, wird sie in der Umgebung von T_0 näherungsweise dargestellt durch:

$$H_c(T) = H_c(T_0) + \left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{T_0} (T - T_0). \quad (47)$$

Mit Gl. (30) ergibt sich aus (47):

$$g_c = (\bar{\xi} + \xi_i) \left\{ 1 + \frac{1}{H_c(T_0)} \left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{T_0} (T - T_0) \right\}. \quad (48)$$

Durch Einsetzen der Gln. (45), (46) und (48) in Gl. (33) erhält man die der Gl. (35) entsprechende Differentialgleichung für den adiabatischen Fall:

$$\frac{d\bar{\xi}}{d\tau} = \frac{a_0 - (\bar{\xi} + \xi_i) - (\bar{\xi} + \xi_i) \left\{ \frac{1}{H_c(T_0)} \left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{T_0} \cdot \frac{-q}{c_n - c_s} \ln \left[\frac{\bar{\xi}^2 + 2\bar{\xi}\xi_i}{\xi_i^2} \cdot \frac{c_n - c_s}{c_s} + 1 \right] \right\}}{\bar{\xi}(\bar{\xi} + \xi_i) \left\{ 1 + \frac{1}{H_c(T_0)} \left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{T_0} \cdot \frac{-q}{c_n - c_s} \ln \left[\frac{\bar{\xi}^2 + 2\bar{\xi}\xi_i}{\xi_i^2} \cdot \frac{c_n - c_s}{c_s} + 1 \right] \right\}}. \quad (49)$$

Der Unterschied gegenüber dem isothermen Fall besteht im Hinzutreten je eines neuen Glieds im Zähler und im Nenner, welches den Einfluß der sich ändernden Temperatur auf die Geschwindigkeit bewirkt. Durch Nullsetzen des Zählers von (49) kann nun wieder, wie im isothermen Fall, die Koordinate der Phasengrenze im Endzustand bestimmt werden. Der Ausdruck wird wegen seiner Länge hier nicht angeschrieben.

Die Berechnung von $\bar{\xi}$ aus Gl. (49) wurde für $H_{i0} = 588$ Oe, $\varepsilon = 0,0809$, $\gamma = 0,93 \cdot 10^{-3}$ 1/s wie im isothermen Fall vorgenommen, so daß ein unmittelbarer Vergleich möglich ist. Die Berechnung wurde wieder mit Hilfe der Polygonzugmethode im Bereich $0 < \tau \leq 9,5 \cdot 10^{-3}$ durchgeführt. Es wurden folgende Größen für Blei bei $T = 4,2^\circ$ K verwendet:

$$\left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{T_0} = 120 \text{ Oe}/^\circ\text{K} \quad [10]$$

$$Q = 0,01025 \text{ cal/Mol} \quad [11]$$

$$C_n = 0,040 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \quad [12]$$

$$C_s - C_n \leq 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \quad [13]$$

dabei sind Q und $C_{n,s}$ die Übergangswärme pro Grammatom und die Atomwärmen. Sie können in Gl. (49) unmittelbar eingesetzt werden ohne auf die dort verwendeten Größen q und $c_{n,s}$, die sich auf die Volumeneinheit beziehen, umzurechnen, da in (49) nur Quotienten vorkommen, aus denen sich der Umrechnungsfaktor herauskürzt.

Die Lösung von Gl. (49) ist in Fig. 10 dargestellt (gestrichelte Kurve). Es ist zu ersehen, daß in dem in Hinblick auf die vorliegenden Experimente interessierenden Bereich der Unterschied zwischen dem Verlauf von $\bar{\zeta}$ im isothermen und adiabatischen Fall sehr gering ist. Es wurde daher davon abgesehen, Gl. (49) auch für die anderen Werte von ε , für die $\bar{\zeta}$ im isothermen Fall berechnet wurde, zu lösen.

5. Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit der Phasengrenze und elektrischer Feldstärke

Der im vorigen Abschnitt berechnete Ort der Phasengrenzfläche ist keine Größe, die im physikalischen Experiment unmittelbar beobachtet wird. Beobachtet wird vielmehr die beim Phasenübergang induzierte Spannung V und damit bei bekannter Windungszahl und bekannten Dimensionen des Hohlzylinders die elektrische Feldstärke längs der Außen- und Innenfläche. Durch Anwendung der im Anhang gegebenen Beziehung, wobei die Integration sich von r_i bis r_a erstreckt, erhält man nachstehenden Ausdruck für die elektrische Feldstärke e_i an der Innenwand:

$$-e_i = \int_0^{\bar{\zeta}} \frac{\partial h}{\partial \tau} d\bar{\zeta} + h(\bar{\zeta}; \tau) \frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} + u - e_a. \quad (50)$$

$-e_i$ unterscheidet sich nach (50) vom $h \cdot \frac{d\bar{\zeta}}{d\tau}$ durch das erste Glied rechts, welches mit $\mathfrak{S}(\bar{\zeta}; \tau)$ bezeichnet werden soll und durch $u - e_a$. Letzteres ist sehr klein gegenüber den ersten beiden Gliedern, wie sich im folgenden Abschnitt zeigen wird und kann daher weggelassen werden. Mit Hilfe von (22) und (24) kann \mathfrak{S} berechnet werden. Es ergibt sich mit einiger Zwischenrechnung:

$$\mathfrak{S} = -\frac{\partial a_0}{\partial \tau} \ln \frac{\bar{\zeta} + \zeta_i}{\zeta_i} + \left. \begin{aligned} &+ \left\{ \left(\frac{\partial g}{\partial \bar{\zeta}} \right)_{\bar{\zeta}} \frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} + \left(\frac{\partial g}{\partial \tau} \right)_{\bar{\zeta}} - \frac{\partial a_0}{\partial \tau} - g(\bar{\zeta}; \tau) \frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} + \frac{a_0}{\bar{\zeta}} \frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} \right\} \left\{ 1 - \frac{\zeta_i}{\bar{\zeta}} \ln \frac{\bar{\zeta} + \zeta_i}{\zeta_i} \right\} \right\} \quad (51) \end{aligned}$$

Im isothermen Fall vereinfacht sich Gl. (51) wegen $h(\bar{\zeta}; \tau) \equiv 1$ zu:

$$\mathfrak{S} = \frac{\partial a_0}{\partial \tau} \ln \frac{\bar{\zeta} + \zeta_i}{\zeta_i} + \left\{ \frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} \frac{a_0 - \zeta_i}{\bar{\zeta}} - \frac{\partial a_0}{\partial \tau} \right\} \left\{ 1 - \frac{\zeta_i}{\bar{\zeta}} \ln \frac{\bar{\zeta} + \zeta_i}{\zeta_i} \right\}. \quad (52)$$

Bei der Herleitung von (51) und (52) wurde in Gl. (24) das Restglied Θ_1 vernachlässigt. Dies ist gestattet, da nach den weiter unten folgenden Abschätzungen Θ_1 klein ist gegenüber den ersten beiden Gliedern in der Reihenentwicklung Gl. (24). Außerdem wird sich zeigen, daß \mathfrak{S} selbst nur eine kleine Korrekturfunktion ist, so daß der durch das Weglassen von Θ_1 hervorgerufene Fehler klein von höherer Ordnung ist.

In Fig. 11 sind für $H_{i0} = 588$ Oe, $\varepsilon = 0,0809$ und $\gamma = 0,93 \cdot 10^{-3}$ 1/s (d.h. für den Verlauf des Magnetfelds, bei dem Fig. 5 b aufgenommen wurde) dargestellt: Die berechneten Geschwindigkeiten $(d\tilde{\zeta}/d\tau)_{\text{iso}}$ und $(d\tilde{\zeta}/d\tau)_{\text{adi}}$ für den isothermen und adiabatischen Fall, die aus den entsprechenden, in Fig. 10 dargestellten Lösungen entnommen wurden, die Korrekturfunktion \mathfrak{S} für den isothermen Fall nach Gl. (52) und $-e_i$, die elektrische Feldstärke für den isothermen Fall nach Gl. (50). Auf die Be-

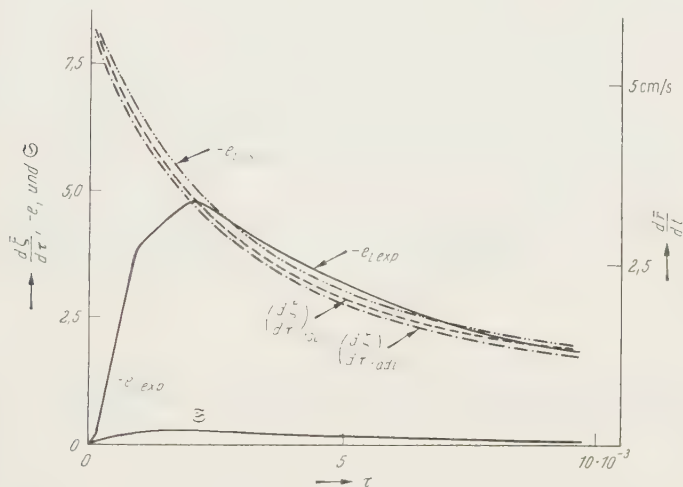


Fig. 11. Theoretisch berechnete Geschwindigkeiten für $\varepsilon = 0,0809$ im isothermen und adiabatischen Fall, theoretisch berechnete reduzierte elektrische Feldstärke für den isothermen Fall, Korrekturfunktion \mathfrak{S} und gemessene elektrische Feldstärke in reduzierten Einheiten. Linker Ordinatenmaßstab: Geschwindigkeit, Korrekturfunktion und elektrische Feldstärke in reduzierten Einheiten. Rechter Ordinatenmaßstab: Geschwindigkeit in cm/s

rechnung von \mathfrak{S} und der elektrischen Feldstärke $-e_i$ für den adiabatischen Fall wurde verzichtet, da \mathfrak{S} in beiden Fällen von gleicher Größenordnung ist und daher, wie aus Fig. 11 ersichtlich, die Kurven für $-e_i$ und $(d\tilde{\zeta}/d\tau)_{\text{iso}}$ näherungsweise zusammenfallen würden. Für \mathfrak{S} , die reduzierte elektrische Feldstärke $-e_i$ und die reduzierten Geschwindigkeiten $d\tilde{\zeta}/d\tau$ gilt in Fig. 11 der linke Ordinatenmaßstab. Die entsprechenden Geschwindigkeiten in cm/s (nichtreduzierte Einheiten), die nach Gl. (16) den reduzierten Größen proportional sind, sind dem rechten Ordinatenmaßstab zu entnehmen.

Es sei noch bemerkt, daß die Zahlenwerte der reduzierten Geschwindigkeiten und elektrischen Feldstärken sich nur wenig voneinander unterscheiden. Das gleiche gilt für $(d\tilde{\zeta}/d\tau)_{\text{iso}}$ und $(d\tilde{\zeta}/d\tau)_{\text{adi}}$. Bei nicht allzu großen Anforderungen an die Genauigkeit gilt daher für die reduzierte elektrische Feldstärke $-e_i$ an der Innenwand und die reduzierte Geschwindigkeit $d\tilde{\zeta}/d\tau$, die beide zu irgendwelchen beliebigen Grenzbedingungen für die Temperatur einschließlich des adiabatischen und des

isothermen Falls gehören:

$$-e_i \approx -e_{i \text{ iso}} \approx -e_{i \text{ adi}} \approx (d\bar{\zeta}/d\tau)_{\text{iso}} \approx d\bar{\zeta}/d\tau. \quad (53)$$

Benutzt man nichtreduzierte Größen und ist E_i die elektrische Feldstärke an der Innenwand in Potentialeinheiten/cm, w die der reduzierten Geschwindigkeit $d\bar{\zeta}/d\tau$ entsprechende Geschwindigkeit in cm/s, dann folgt aus (53):

$$-E_i \approx \frac{1}{c} H_c(T_0) \cdot w. \quad (54)$$

Gl. (54) besagt, daß in dieser Näherung die elektrische Feldstärke an der Innenwand proportional der Geschwindigkeit w der Phasengrenze ist, was auch unmittelbar aus Gl. (7) hergeleitet werden kann.

6. Abschätzungen der Zulässigkeit der gemachten Vernachlässigungen

a) Das beim Übergang von Gl. (32) auf (33) fortgelassene, von der Reihenentwicklung der Funktion g herrührende Glied sei mit $\Delta(\zeta; \tau)$ bezeichnet:

$$\Theta_1(\zeta; \tau) - \zeta \Theta_2(\zeta; \tau) - \Delta(\zeta; \tau).$$

Δ ist Funktion von ζ und τ . ζ hat in Gl. (32) den speziellen Wert $\bar{\zeta}$. Aus Gl. (24) und (28) ergibt sich für Δ :

$$\Delta = g(\zeta; \tau) - a_0(\tau) - \zeta \frac{\partial g(\zeta; \tau)}{\partial \zeta}.$$

Differenzieren von Δ nach ζ und Integrieren über ζ von 0 bis $\bar{\zeta}$ führt zu

$$\Delta(\bar{\zeta}; \tau) = \int_0^{\bar{\zeta}} \zeta \frac{\partial^2 g(\zeta; \tau)}{\partial \zeta^2} d\zeta. \quad (55)$$

Ist $(\partial^2 g / \partial \zeta^2)_{\text{max}}$ der dem Betrag nach größte Wert von $\partial^2 g / \partial \zeta^2$ im Bereich $0 \leq \zeta \leq \bar{\zeta}$, dann ergibt sich aus Gl. (55):

$$|\Delta| \leq \frac{\bar{\zeta}^2}{2} \left| \frac{\partial^2 g(\zeta; \tau)}{\partial \zeta^2} \right|_{\text{max}}. \quad (56)$$

Da es sich hier um eine Abschätzung handelt, wird an Stelle des $(\partial^2 g / \partial \zeta^2)_{\text{max}}$ der Wert von $\partial^2 g / \partial \zeta^2$ für $\zeta = 0$, also an der Innenwand, verwendet. Man erhält ihn aus der Differentialgleichung für g , die durch Einsetzen von Gl. (22) in (6a) folgt:

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \zeta^2} - \frac{1}{\zeta + \zeta_i} \frac{\partial g}{\partial \zeta} - \frac{\partial g}{\partial \tau} = 0. \quad (57)$$

Aus Gl. (57) ergibt sich für $\zeta = 0$ und mit Hilfe von Gl. (8a):

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \zeta^2} \right)_{\zeta=0} = e_i + \frac{\partial a_0}{\partial \tau}. \quad (58)$$

Weil e_i und $\partial a_0 / \partial \tau$ bekannt sind, kann $\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \zeta^2} \right)_{\zeta=0}$ aus (58) berechnet und damit Δ nach (56) abgeschätzt werden. Mit Hilfe der Werte für e_i und $\bar{\zeta}$ aus Fig. 10 und 11 ergibt sich, daß das in Gl. (33) weggelassene Δ für $\tau = 1 \cdot 10^{-3}$ nur 1,6%, für $\tau = 9 \cdot 10^{-3}$ nur 0,5% des verbliebenen Glieds $a_0 - g_c$ beträgt, womit die vorgenommene Vereinfachung gerechtfertigt ist.

Entsprechend wurde mit Gl. (58) auch das Restglied Θ_1 nach Gl. (25) abgeschätzt, wobei sich ergab, daß es gegenüber den ersten beiden Gliedern $a_0 + a_1 \zeta$ der Reihe Gl. (24) vernachlässigt werden kann. Davon wurde bei Herleitung der Gl. (52) Gebrauch gemacht.

b) Die elektrische Feldstärke e_a an der Außenwand berechnet sich nach Gl. (a.2) im Anhang. Da, wie bereits bemerkt, der Aufbau des Magnetfeldes im Supraleiter wegen der verhältnismäßig langen Einschaltzeiten des Feldes quasistatisch vor sich geht, kann man für die magnetische Feldstärke näherungsweise schreiben:

$$h(\zeta, \tau) \approx h_a(\tau) e^{-\frac{r_0(\zeta_a - \zeta)}{\delta}}. \quad (59)$$

Der erste Faktor auf der rechten Seite ist das Magnetfeld an der Außenseite des Hohlzylinders, der zweite Faktor bewirkt den (beim Hohlzylinder annähernd) exponentiellen Abfall der Feldstärke ins Innere des Metalls. δ ist die Eindringtiefe des Magnetfelds, sie beträgt etwa $5 \cdot 10^{-6}$ cm. Mit (59) erhält man aus (a.2):

$$e_a \approx \frac{\partial h_a(\tau)}{\partial \tau} \cdot \frac{\delta}{r_0}. \quad (60)$$

Aus Gl. (4) ergibt sich

$$\frac{\partial h_a}{\partial \tau} < \frac{\partial h_i}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \tau} \left\{ \frac{H_{i0}}{H_c(T_0)} (1 - e^{-\gamma(t_0 \tau + t^*)}) \right\}. \quad (61)$$

Mit $\gamma = 0,93 \cdot 10^{+3}$ 1/s, t^* (der Zeit, zu der der Phasenübergang beginnt) = $2 \cdot 10^{-3}$ s und $H_{i0}/H_c(T_0) = 1,0809$ wird

$$\left(\frac{\partial h_a}{\partial \tau} \right)_{\max} \leq \frac{H_{i0}}{H_c(T_0)} \cdot \gamma \cdot t_0 \cdot e^{-\gamma t^*} = 150. \quad (62)$$

(62) in (60) eingesetzt ergibt dann für die elektrische Feldstärke an der Außenseite des Hohlzylinders:

$$e_a < 1,06 \cdot 10^{-3}.$$

Sie ist klein gegenüber $|e_i|$ (s. Fig. 11).

Zur Abschätzung von $u - e_a$ kann die magnetische Feldstärke im supraleitenden Teil in Nähe der Phasengrenze ähnlich wie eben, folgendermaßen geschrieben werden:

$$h(\zeta; \tau) \approx h(\bar{\zeta}; \tau) \cdot e^{-\frac{r_0(\bar{\zeta} - \zeta)}{\delta}}. \quad (63)$$

(62) ergibt sich wieder wegen des quasistatischen Verhaltens des Magnetfelds und daraus, daß sich an dem exponentiellen Abfall der Feldstärke ins Innere des Supraleiters auch bei bewegter Phasengrenze praktisch nichts ändert, solange ihre Geschwindigkeit klein ist gegenüber etwa $10^{-3} c$, was hier stets der Fall ist (s. F. BECK [14]).

Mit Gl. (63) wird aus Gl. (a.3) des Anhangs:

$$|u - e_a| \approx \left| \frac{dh}{d\tau} \cdot \frac{\delta}{r_0} \right|. \quad (64)$$

$dh/d\tau$ ist die zeitliche Feldänderung des Magnetfelds auf der bewegten Phasengrenze, weshalb hier der gewöhnliche Differentialquotient angeschlossen wurde. Im isothermen Fall ist $dh/d\tau$ Null, im adiabatischen berechnet es sich aus den Gln. (47), (45) und (46) und aus $d\bar{\xi}/d\tau$. Einsetzen von Zahlenwerten aus Fig. 11 ergibt z. B. für $\tau = 0$: $dh/d\tau = 1,82$. Demnach ist $u - e_a$ kleiner als e_a . Da e_a bereits klein ist gegen e_i , kann in (50) $u - e_a$ unberücksichtigt bleiben. Es kann auch in (32) fortfallen, wie sich aus einem Vergleich der Werte von $u - e_a$ und $d\bar{\xi}/d\tau$ ergibt, wobei zu berücksichtigen ist, daß $g_c/(\bar{\xi} + \xi_i)$ von der Größenordnung eins ist.

c) Zur Untersuchung des Temperaturverlaufs im Hohlzylinder werden die Temperaturdifferenzen abgeschätzt, die sich bei der Bewegung der Phasengrenze höchstens ausbilden können. Der Grenze muß pro cm^2 ein Wärmestrom $n = q \frac{d\bar{\tau}}{dt} = q \frac{r_0}{t_0} \frac{d\bar{\xi}}{d\tau}$ zugeführt werden. Dazu ist ein Temperaturgradient $|\text{grad } T| = |n|/\lambda$ erforderlich. Er ist um so größer, je kleiner die Wärmeleitfähigkeit λ ist, für eine Abschätzung wird daher λ_s , die Wärmeleitfähigkeit im Supraleiter verwendet. Mit $\lambda_s = 0,72 \text{ cal/s}^\circ \text{ cm}$ für einkristallines Blei (K. MENDELSON und H. M. ROSENBERG [15] sowie A. RADEMAKERS [16])^{*} und $q = 0,56 \cdot 10^{-3} \text{ cal/cm}^3$ (aus dem in Abschn. 4 verwendeten Q durch Umrechnen auf die Volumeneinheit gewonnen) und mit dem maximalen Wert von $d\bar{\xi}/d\tau$ aus Fig. 11 ergibt sich:

$$|\text{grad } T| = 0,47 \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ\text{K/cm}. \quad (65)$$

Diese Zahl stellt einen Maximalwert dar, weil die Wärme der Phasengrenze, je nach den Umständen, meist nicht nur von einer Seite zugeführt wird, sondern von beiden, weil der Wärmestrom nicht überall im Metall konstant sein muß, sondern im allgemeinen von der Phasengrenze zur Innen- und Außenwand abnimmt und weil die Wärmeleitung im Normalleiter besser ist als im Supraleiter. Die Temperaturdifferenz ΔT im Hohlzylinder ist dann höchstens $|\text{grad } T|$ mal Wandstärke. Damit ergibt sich

^{*} Von I. L. OLSEN [17] wurde für die Wärmeleitfähigkeit an supraleitendem Blei nur etwa der halbe Wert der Wärmeleitfähigkeit gemessen. Dieser Wert wurde hier nicht berücksichtigt, da die verwendeten Proben polykristallin waren.

$|\Delta T| \leq 0,84 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}$. Diesem ΔT entspricht nach Gl. (47) eine auf $H_c(T_0)$ bezogene Änderung der kritischen Feldstärke von $\{H_c(T) - H_c(T_0)\}/H_c(T_0) = 1,86 \cdot 10^{-4}$. Dieser Wert ist klein gegenüber den Feldänderungen beim Einschalten des Magnetfelds $\{H_{i0} - H_c(T_0)\}/H_c(T_0)$, die in dem, der Berechnung von $|\text{grad } T|$ zugrunde gelegten Fall $8,09 \cdot 10^{-2}$ betragen. Berechnet man $|T - T_0|$, die Abweichung der Temperatur des Hohlzylinders von der Anfangstemperatur im Laufe der Umwandlung nach Gl. (45), wobei bei der Ableitung dieser Gleichung der adiabatische Fall und völliger Temperatúrausgleich im Metall zugrunde gelegt wurde, dann ergibt sich z.B. für

$$\begin{aligned} \tau &= 0,25 \cdot 10^{-3}; & |T - T_0| &= 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}; \\ \tau &= 9,5 \cdot 10^{-3}; & |T - T_0| &= 34,4 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}; \end{aligned}$$

$|\Delta T|$ ist also stets kleiner als $|T - T_0|$ in dem hier untersuchten Bereich. Es kann daher geschlossen werden, daß die Vernachlässigung der Temperaturunterschiede im Metall, d.h. die Behandlung des Metalls als unendlich guter Wärmeleiter, gerechtfertigt ist.

d) Die Joulesche Wärme beim Phasenübergang pro Längeneinheit des Hohlzylinders und pro Zeiteinheit erhält man durch Integration über den bereits normalleitenden Teil des Zylinders in $\text{cal/cm} \cdot \text{s}$ aus

$$N_j = 0,24 \cdot 10^{-7} \int_{r_i}^{\bar{r}} \sigma_n E^2 2\pi r dr. \quad (66)$$

Die Übergangswärme pro s und Längeneinheit beträgt

$$N_{ii} = q \cdot 2\pi \bar{r} \frac{d\bar{r}}{dt}. \quad (67)$$

Sind beide Größen gleich groß, dann tritt keine Temperaturänderung beim Phasenübergang auf. Ist $N_j < N_{ii}$, dann erniedrigt sich die Temperatur und die Geschwindigkeit der Phasengrenze liegt, wie bereits erwähnt, zwischen den für den isothermen und den adiabatischen Fall berechneten Geschwindigkeiten. Ersetzt man in (66) die elektrische Feldstärke E durch E_i die dem Betrag nach größere an der Innenwand, führt in (66) und (67) reduzierte Größen ein, dann ergibt sich mit den bereits eingeführten Werten für σ_n und q

$$\frac{N_j}{N_{ii}} < 1,01 \frac{e_i^2 \bar{\zeta}}{d \bar{\zeta} / d\tau}. \quad (68)$$

Aus (68) und mit den Werten aus Fig. 10 und 11 erhält man für N_j/N_{ii} nacheinander 0; 0,059 und 0,073 für die Zeiten $\tau = 0$; $1 \cdot 10^{-3}$ und $9 \cdot 10^{-3}$. Die Joulesche Wärme ist also im untersuchten Bereich immer kleiner als die Übergangswärme.

III. Vergleich zwischen Theorie und Experiment und Diskussion

In den Oszillogrammen der Fig. 5, 6 und 7 wurde die induzierte Spannung V in Volt angegeben. Zum Vergleich mit der Theorie ist V in reduzierte Feldstärkeeinheiten umzurechnen. Mit der in Kap. I angegebenen Zylinderlänge und der Windungszahl von P_2 berechnet sich die elektrische Feldstärke E_i an der Zylinderinnenwand in absoluten Potentialeinheiten zu:

$$E_i = \frac{1}{300} \frac{1}{7,90 \cdot 5329} V. \quad (69a)$$

Die Feldstärke an der Außenwand wurde gegenüber E_i vernachlässigt, was nach den Abschätzungen im vorigen Kapitel erlaubt ist. Die Umrechnung in reduzierten Einheiten erfolgt nach Gl. (15):

$$e_i = \frac{3 \cdot 10^{10}}{0,707 \cdot 544} \cdot E_i = 6,18 \cdot V. \quad (69b)$$

In Fig. 11 ist neben den theoretisch berechneten Größen die experimentell aufgenommene elektrische Feldstärke — $e_{i \text{ exp}}$ an der Zylinderinnenwand eingezeichnet, die sich aus Fig. 5 b durch Umrechnung des Ordinatenmaßstabs nach Gl. (69b) ergibt. Zu erwarten ist, daß — $e_{i \text{ exp}}$ zwischen den beiden Kurven — $e_{i \text{ iso}}$ und $(d\bar{\zeta}/d\tau)_{\text{iso}}$ liegt, weil letztere, wie bereits bemerkt, näherungsweise auch — $e_{i \text{ adi}}$ darstellt. Es zeigt sich, daß die experimentelle Kurve vom erwarteten Verlauf für $\tau < 2 \cdot 10^{-3}$ völlig abweicht, während sie für größere Zeiten der Erwartung fast entspricht. Die Ursachen für die Abweichungen zu Beginn der Umwandlung werden weiter unten diskutiert.

Da aus Fig. 11 zu erkennen ist, daß sich die Zahlenwerte der reduzierten elektrischen Feldstärke an der Innenwand nur wenig von denen der reduzierten Geschwindigkeiten unterscheiden und wegen des geringen Unterschieds zwischen $(d\bar{\zeta}/d\tau)_{\text{iso}}$ und $(d\bar{\zeta}/d\tau)_{\text{adi}}$ wurden im folgenden die experimentell ermittelten Feldstärken unmittelbar mit der theoretisch berechneten Geschwindigkeit $(d\bar{\zeta}/d\tau)_{\text{iso}}$ verglichen, ohne erst auf die Feldstärken mit Hilfe von \mathfrak{S} umzurechnen. Der Vergleich von Feldstärken und Geschwindigkeiten ist hier zulässig, da beide als reduzierte Größen reine Zahlen sind. Fig. 12 zeigt gestrichelt die den Lösungen der Fig. 10 entnommenen Geschwindigkeiten $(d\bar{\zeta}/d\tau)_{\text{iso}}$ für verschiedene Werte von ε nach der Tabelle auf S. 348 und die dazugehörigen gemessenen Feldstärken, die den Oszillogrammen der Fig. 5 b, d und f entsprechen. Die experimentellen Kurven zeigen stets das gleiche Verhalten, die starke Abweichung von den berechneten Kurven kurz nach Beginn der Umwandlung und die verhältnismäßig gute Annäherung zu späteren Zeiten. Diese Annäherung kann als gut bezeichnet werden, weil die Kurven in Fig. 12 sehr empfindlich von der verwendeten magnetischen Feldstärke H_{i0} abhängen. Der eingezeichnete senkrechte Strich bedeutet die

Änderung von $(d\bar{\zeta}/d\tau)_{\text{iso}}$ bei einer Änderung von H_{i0} um nur 1 %. Die Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Kurven entsprechen für $\tau > 3 \cdot 10^{-3}$ und $\varepsilon = 0,0515$ und $0,0180$ einer Abweichung der magnetischen Feldstärke H_{i0} von etwa 0,5 %. Ein Fehler dieser Größe ist bei der Bestimmung von H_{i0} möglich. Die experimentelle Kurve für $\varepsilon = 0,0809$ weicht im Bereich $3 \cdot 10^{-3} \leq \tau \leq 6 \cdot 10^{-3}$ etwas stärker von der berechneten ab. Die Ursache dafür ist vermutlich, daß in diesem Fall die magnetische Feldstärke an der Außenwand gerade 544 Oe, also den

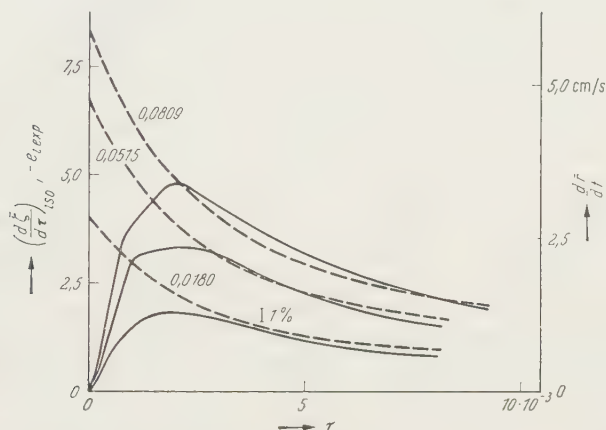


Fig. 12. Theoretisch berechnete Geschwindigkeit der Phasengrenze im isothermen Fall (gestrichelt) für den durch die Werte der Tabelle auf S. 348 gegebenen Verlauf des Magnetfelds, und experimentell gemessene elektrische Feldstärke (ausgezogen) für den gleichen Feldverlauf. Die bei den theoretischen Kurven angegebenen Zahlen bedeuten den Wert von ε . Linker Ordinatenmaßstab: Feldstärken und Geschwindigkeiten in reduzierten Einheiten. Rechter Ordinatenmaßstab: Geschwindigkeiten in cm/s

kritischen Wert H_c erreicht. Wenn dabei auch gerade noch keine Phasenumwandlung an der Außenwand beginnen sollte, so ist nach dem weiter unten Gesagten doch anzunehmen, daß kleine Bereiche an der Außenwand des Hohlzylinders infolge kleiner örtlicher Verschiedenheiten der kritischen Feldstärke bereits normalleitend werden und einen Beitrag zur elektrischen Feldstärke liefern. Dieser Beitrag macht sich in der Weise bemerkbar, daß, wie aus Fig. 12 zu ersehen, die experimentelle Kurve größere Werte ergibt als theoretisch zu erwarten ist.

Die starke Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Feldstärke H_{i0} kommt in Fig. 13 noch stärker zum Ausdruck, in welcher $(d\bar{\zeta}/d\tau)_{\text{iso}}$ nach Gl. (39) für $\tau=0$ als Funktion von $\varepsilon = \{H_{i0} - H_c\}/H_c$ aufgetragen wurde. Ein Vergleich mit den experimentellen Kurven ist hier nicht sinnvoll, da e_{exp} für $\tau=0$ stets Null ist. Die nach der Theorie zu erwartende maximale Geschwindigkeit tritt im Experiment nicht auf. Sinnvoller ist ein Vergleich einige Zeit nach Beginn der Phasenumwandlung, zu der die experimentellen und die berechneten Kurven bereits

den gleichen Verlauf zeigen. In der Figur sind daher $(d\bar{\zeta}/d\tau)_{\text{iso}}$ und $-e_{i\text{exp}}$ zur Zeit $\tau = 4 \cdot 10^{-3}$ eingetragen. Die experimentellen Punkte wurden den Oszillogrammen der Fig. 5 entnommen. Sie liegen, wie zu erwarten, in der Nähe der durch die berechneten Punkte gezogenen Kurve für $(d\bar{\zeta}/d\tau)_{\text{iso}}$.

Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den gerechneten Kurven für $\tau \geq 3 \cdot 10^{-3}$, die in den Fig. 11, 12 und 13 zum Ausdruck kommt, läßt den Schluß zu, daß die Phasenumwandlung von

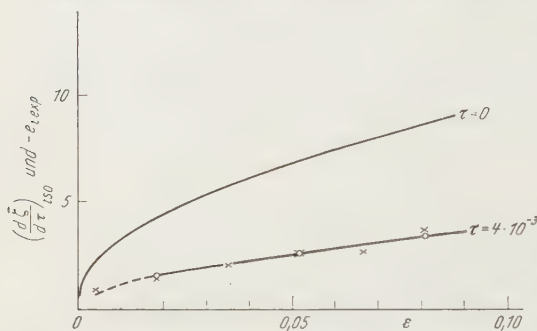


Fig. 13. Theoretisch berechnete Geschwindigkeit der Phasengrenze im isothermen Fall für $\tau = 0$ und $\tau = 4 \cdot 10^{-3}$ und gemessene Werte der elektrischen Feldstärke in reduzierten Einheiten für $\tau = 4 \cdot 10^{-3}$ in Abhängigkeit von $\varepsilon = \{H_{i0} - H_c\}, H_c$.
○ Gerechnete, × gemessene Punkte für $\tau = 4 \cdot 10^{-3}$

diesem Zeitpunkt ab so verläuft, wie es als Vorstellung der Theorie zugrunde gelegt wurde, nämlich durch Fortschreiten einer zylindrischen Phasengrenzfläche.

Für Zeiten $\tau < 3 \cdot 10^{-3}$, in denen die experimentellen Kurven stark von den theoretischen abweichen, trifft diese Vorstellung sicher nicht zu. Die naheliegendste Erklärung für die beobachtete Abweichung ist die folgende:

Die Phasenumwandlung beginnt beim Einschaltvorgang der magnetischen Feldstärke an der Innenwand nicht an allen Stellen gleichzeitig, sondern zuerst an einzelnen bevorzugten Stellen. Dann kann sich im ersten Augenblick noch keine zylindrische Grenzfläche bilden, es entstehen vielmehr nur einzelne, normalleitende Bereiche, die mit der Zeit an Volumen und auch an Zahl zunehmen. Erst wenn diese Bereiche die ganze innere Fläche des Hohlzylinders bedecken, kann sich eine zylindrische Phasengrenzfläche ausbilden, da sich erst dann eine zusammenhängende, normalleitende Schicht bilden kann. Bei einem in dieser Weise verlaufenden Vorgang wird zu Beginn der Umwandlung weniger Magnetfluß in das Metall eindringen als wenn die Phasenumwandlung gleichzeitig überall an der Innenwand beginnen würde. Die induzierte Spannung in P_2 muß deshalb auch kleiner sein als die berechnete in Übereinstimmung mit der Beobachtung. Die Richtigkeit dieser Erklärung wird durch die beobachteten Unregelmäßigkeiten im steigenden Ast der Oszillogramme der Fig. 5, die dort mit i bezeichnet wurden, gestützt, da diese Unregelmäßigkeiten als Vorgänge beim Zusammenschluß der einzelnen, normalleitenden Bereiche erklärt werden können.

Für den Beginn der Umwandlung nur an einzelnen Stellen der Zylinderinnenwand kann es verschiedene Ursachen geben:

a) Die Phasenumwandlung beginnt zwar in jedem Punkt unmittelbar nach Überschreiten der kritischen Feldstärke. Diese wird aber wegen unvermeidlicher, kleiner Unregelmäßigkeiten der felderzeugenden toroidalen Wicklung nicht überall gleichzeitig erreicht, sondern zuerst nur an einzelnen Punkten.

b) Die Phasenumwandlung beginnt wieder, wie bei a) unmittelbar nach Überschreiten der kritischen Feldstärke, diese hat jedoch verschiedene Werte für verschiedene Stellen an der Innenwand. Die Ursache hierfür kann zum Teil in der Mikrostruktur der Metalloberfläche liegen, die starke örtliche Veränderungen von H_c zur Folge hat. Dies wurde in [1] ausführlich dargelegt, wo auch an Hand der magnetischen Übergangskurve gezeigt wurde, daß die kritische Feldstärke nicht überall genau gleich sein kann. (Abrundung der magnetischen Übergangskurve in den Punkten p_1 und p_2 der Fig. 10 in [1].)

Die Inhomogenität des Magnetfelds müßte etwa 7% betragen, wenn die experimentellen Kurven nach a) erklärt werden sollen. Diese Zahl ergibt sich aus Fig. 5 und Gl. (4). Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die Feldinhomogenitäten so groß waren, weshalb a) als alleinige Ursache ausscheidet, es kann jedoch neben b) noch eine Rolle spielen. Bei der Erklärung nach b) müssen die Schwankungen des kritischen Feldes etwa 7% betragen, ein Wert, der sich aus der in [1] gemessenen Übergangskurve und den dort angestellten Überlegungen ohne weiteres ergibt.

Mit Hilfe von b) kann demnach der ansteigende Ast der gemessenen elektrischen Feldstärken befriedigend erklärt werden. Trotzdem soll hier der Vollständigkeit halber noch eine andere mögliche Ursache für den Beginn der Phasenumwandlung nur an einzelnen Stellen der Zylinderinnenwand angeführt werden:

c) Es ist möglich, daß nach Überschreiten der kritischen Feldstärke nicht überall, wo H_c überschritten wird, eine Phasenumwandlung zur Normalleitung erfolgt, daß dies vielmehr nur an einigen ausgezeichneten Stellen der Oberfläche möglich ist. Von den ausgezeichneten Stellen ausgehend könnte die normalleitende Phase sich über die Zylinderinnenwand ausbreiten und erst wenn dieser Prozeß beendet ist, kann eine zylindrische Phasengrenze auftreten. Dies ist also erst nach einer gewissen Zeit der Fall, die durch die Geschwindigkeit bestimmt ist, mit der sich die einmal entstandenen, normalleitenden Bereiche über die Innenfläche des Hohlzylinders ausbreiten, und vom gegenseitigen Abstand der Stellen, an denen ein Übergang beginnen kann.

Daß ein Vorgang der in c) beschriebenen Art möglich ist, zeigen die Versuche von T.E. FABER [2] an Zinnzylindern im longitudinalen Magnetfeld, bei denen das Wachstum der normalleitenden Bereiche zeitlich verfolgt werden konnte. Es ist jedoch nicht anzunehmen, daß ein Mechanismus nach c) in den vorliegenden Versuchen eine wesentliche

Rolle spielt, einmal aus dem bereits erwähnten Grund, daß b) für eine Erklärung der experimentellen Kurven bereits ausreicht, zum anderen deshalb, weil die in [1] beschriebenen Messungen der effektiven Eindringtiefe gezeigt haben, daß die Bildung von normalleitenden Bereichen an der Oberfläche von Blei sehr leicht erfolgt. Voraussetzung für einen Vorgang nach c) ist aber gerade ein gegenteiliges Verhalten. Der Übergang soll danach trotz Überschreitens der kritischen Feldstärke nicht überall einsetzen, sondern nur an einzelnen Stellen.

Es ist bekannt [18], daß sich verschiedene Metalle sehr unterschiedlich verhalten bei der Bildung der ersten supraleitenden Bereiche, wenn das Magnetfeld unter den kritischen Wert erniedrigt wird. Entsprechendes gilt wahrscheinlich auch für den umgekehrten Vorgang, die Bildung normalleitender Bereiche bei Anlegen eines überkritischen Felds. Deshalb ist es nicht möglich, von dem hier beschriebenen Verhalten des Bleihohlzylinders während der ersten zeitlichen Umwandlungsphase bis zur Ausbildung der zylindrischen Phasengrenze auf das Verhalten anderer Metalle bei gleicher Versuchsanordnung zu schließen. Es ist durchaus möglich, daß bei anderen Metallen Vorgänge nach c) eine bestimmende Rolle spielen.

Zu den Oszillogrammen der Fig. 5 ist noch folgendes zu bemerken: bei den Aufnahmen b) mit g) dieser Figur wurde als Ordinatenmaßstab neben der Spannung V noch die Geschwindigkeit w der Phasengrenze in cm/s angegeben, die nach Gl. (54) in guter Näherung proportional zu V ist. Im Oszillogramm a wurde diese Angabe unterlassen, weil in diesem Fall die kritische Feldstärke sowohl an der Innen- wie auch an der Außenwand des Hohlzylinders überschritten wurde. Es beginnt dann eine Umwandlung zur Normalleitung nicht nur von innen her, sondern auch von außen, wobei nicht ganz sicher ist, ob eine von der Zylinder-
außenwand unter Verkleinerung des Radius nach innen ins Metall fortschreitende zylindrische Phasengrenze wirklich auftritt. Eine solche Grenzfläche trennt einen äußeren, normalleitenden, zylindrischen Teil des Metalls von einem inneren, supraleitenden. Dies entspricht keinem Zustand, der sich stationär erzeugen läßt, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der von innen nach außen wandernden Phasengrenze. Immerhin spricht die Tatsache, daß der Übergang bei a qualitativ genau so verläuft wie bei den Oszillogrammen $b-g$ stark dafür, daß im Fall a) einfach eine zweite, von außen nach innen wandernde zylindrische Phasengrenze entsteht.

Im Diagramm h der Fig. 5 wurde die Angabe der Geschwindigkeit ebenfalls fortgelassen. Die magnetische Feldstärke ist hier so klein, daß eigentlich überhaupt keine Umwandlung zur Normalleitung mehr erfolgen sollte. Trotzdem tritt noch eine Spannung V auf. Die Ursache dafür ist wohl die gleiche wie die, welche bei der Erklärung der

Abweichung der experimentellen Kurven der Fig. 12 von den theoretischen für Zeiten $\tau < 3 \cdot 10^{-3}$ gegeben wurde: die örtlichen Abweichungen der kritischen Feldstärke an verschiedenen Punkten der inneren Zylinderfläche von dem Wert, den eine ideale Oberfläche haben müßte und zum Teil die Inhomogenitäten des Magnetfeldes. Da das kritische Feld sicher nicht an der ganzen inneren Zylinderfläche überschritten wird, kann sich keine geschlossene zylindrische Grenzfläche mehr ausbilden, jedoch können möglicherweise noch größere Teilflächen entstehen. In Fig. 6a ist das Oszillogramm der Fig. 5h mit größerer Verstärkung des Oszillographen wiederholt. Man sieht hier deutlicher die noch immer auftretende Spannung, die bei kleineren magnetischen Feldstärken schnell abnimmt und schließlich in einem unregelmäßigen Untergrund verschwindet (Fig. 6c). Dieser Untergrund zeigt, daß auch schon bei Magnetfeldern, die weit unterhalb desjenigen kritischen Felds liegen, welche für den größten Teil der Zylinderinnenwand gilt, Umwandlungen zur Normalleitung an einzelnen Punkten beginnen, was bereits in [7] mit ganz anderer Meßmethode bei der Untersuchung der Feldabhängigkeit der effektiven Eindringtiefe festgestellt wurde.

Auf einen wichtigen Punkt soll hier besonders verwiesen werden. Bei der theoretischen Berechnung der Bewegung der Phasengrenze wurde das zu lösende Problem in Teil II, Ziff. 2 zuerst allgemein formuliert. Dabei wurde als Differentialgleichung zur Berechnung des Magnetfelds im supraleitenden Teil des Hohlzylinders Gl. (9) angeschrieben, die sich aus den Londonschen Feldgleichungen ergibt. Dagegen kann eingewandt werden, daß die Londonschen Gleichungen nur eine erste Näherung darstellen (s. dazu z.B. [4], [5] und [6]) und sie den Verlauf des Magnetfelds sicher nicht exakt beschreiben. Dazu ist zu sagen, daß sich im weiteren Verlauf der Rechnungen in Kap. II gezeigt hat, daß eine genaue Kenntnis der Feldverteilung im Supraleiter gar nicht erforderlich ist, um $d\bar{\xi}/d\tau$ zu berechnen. Das Magnetfeld im Supraleiter geht vielmehr summarisch über die Größen e_a und u [s. Anhang (a.2) und (a.3)] in die Geschwindigkeit der Phasengrenze ein, wie Gl. (32) zeigt. Nur um zu zeigen, daß $e_a - u$ gegenüber den andern in Gl. (32) stehenden Größen vernachlässigt werden kann, wurde bei den Abschätzungen in Kap. II, Ziff. 6b von der durch die Londonschen Gleichungen gegebenen Feldverteilung Gebrauch gemacht, was sicher gestattet ist, da es sich nur um eine Abschätzung handelt. Es ist aus dem eben Gesagten zu erkennen, daß aus den vorliegenden Experimenten und Rechnungen kein Schluß darüber gezogen werden kann, ob die Londonschen Gleichungen den Feldverlauf im Supraleiter richtig beschreiben oder welche anderen Gleichungen an ihrer Stelle zu verwenden sind. Dies deshalb, weil jeder andere Feldverlauf die gleichen Ergebnisse für die Geschwindigkeit der Phasengrenze ergibt, solange nur $e_a - u$ in Gl. (32) vernachlässigt werden kann.

Die bisherigen Ausführungen in diesem Kapitel bezogen sich alle auf den Übergang von der Supraleitung zur Normalleitung, der durch das Einschalten eines Magnetfelds hervorgerufen wurde. Die Untersuchung hat für diesen Fall, um es noch einmal zusammenfassend zu sagen, ergeben, daß sich verhältnismäßig kurze Zeit nach dem Einschalten des Magnetfeldes eine zylindrische Phasengrenzfläche ausbildet, die von der Hohlzylinderinnenwand ins Innere des Metalls wandert. Die dabei auftretenden Wanderungsgeschwindigkeiten wurden theoretisch berechnet und experimentell gemessen. Der Einfluß der Übergangswärme und der Jouleschen Wärme wurde so klein gefunden, daß er im untersuchten Fall vernachlässigt werden kann.

Über den entgegengesetzten Vorgang, den Übergang Normalleitung—Supraleitung beim Abschalten des Magnetfelds (vgl. Teil I, S. 338 und Fig. 7) kann theoretisch viel weniger ausgesagt werden als im Fall des Einschaltens, da die Verhältnisse dabei wesentlich unübersichtlicher liegen. Zunächst ist zu erwarten, daß bei Abschalten des Feldes der gesamte Magnetfluß den Hohlzylinder verläßt, denn wegen des Meissner-Effekts ist der Zustand eines Supraleiters nur von Feld und Temperatur abhängig, unabhängig vom Weg, auf dem eine bestimmte Temperatur und ein bestimmtes Feld erreicht werden. Zu einem Zustand ohne Magnetfluß bei $4,2^\circ \text{ K}$ und beim Magnetfeld 0 kann man z. B. kommen, wenn man von einer Temperatur ausgeht, die höher ist als die Sprungtemperatur und ohne Magnetfeld bis $4,2^\circ \text{ K}$ abkühlt. Den gleichen Zustand muß man aber auch erreichen können, wenn man die Temperatur $4,2^\circ \text{ K}$ konstant läßt und von einem überkritischen Magnetfeld ausgehend, dieses ausschaltet, wie dies in den vorliegenden Experimenten geschieht. Es zeigt sich, daß nach Abschalten des Feldes, wie zu erwarten, der magnetische Fluß aus dem Hohlzylinder austritt. Man erkennt dies an der induzierten Spannung V in Fig. 7, noch deutlicher aus früheren, fluxmetrischen Messungen ($[I]$, Fig. 9), bei denen sich ergeben hatte, daß der magnetische Fluß den Hohlzylinder innerhalb eines Zeitintervalls von etwa 1 s nach Abschalten des Feldes verläßt.

Soweit sind die experimentellen Ergebnisse befriedigend. Gewisse Schwierigkeiten treten aber auf, sobald man versucht, die Vorgänge, insbesondere die geometrische Anordnung der supra- und normalleitenden Teile des Hohlzylinders bei Abschalten des Magnetfelds näher zu verstehen.

Betrachtet man z. B. die in Fig. 7 im obersten Oszillogramm vorliegenden Verhältnisse: Die magnetische Feldstärke ist vor Abschalten des Feldes so groß, daß der ganze Hohlzylinder normalleitend sein muß. Wird das Feld nun mit einem Feldverlauf nach Fig. 8b, I abgeschaltet, dann wird die kritische Feldstärke zuerst an der Zylinderaußenwand,

kurze Zeit darauf an der Zylinderinnenwand unterschritten. Dies ist, wie Fig. 8b zeigt, nach bereits weniger als 10^{-3} s der Fall. In dieser Zeit kann aber erst ein kleiner Teil des Metalls supraleitend geworden sein, was sich am deutlichsten aus den fluxmetrischen Aufnahmen in [1] (Fig. 9), aber auch aus dem Oszillogramm der Fig. 7 dieser Arbeit ergibt. Würde nun die Umwandlung zur Supraleitung überall an der Oberfläche unmittelbar nach Unterschreiten der kritischen Feldstärke beginnen,

dann bestünde der Hohlzylinder aus einem Kern normalleitenden Materials, in welchem sich ein gewisser Magnetfluß befindet, der von einer supraleitenden Hülle allseitig umschlossen ist. Da in diesem Fall der Magnetfluß nicht entweichen könnte, könnte der Hohlzylinder auch nicht supraleitend werden.

Es treten hier ähnliche Komplikationen auf, wie sie von anderen Autoren [18] am Vollzylinder im longitudinalen Feld bereits diskutiert wurden, nur mit dem Unterschied, daß im Fall des Hohlzylinders, legt

man das eben entwickelte Bild zugrunde, die magnetischen Kraftlinien tatsächlich allseitig von supraleitendem Metall umgeben sind, während dies beim Zylinder im longitudinalen Feld nur längs einer gewissen Strecke, der Länge des Zylinders, der Fall sein kann.

Die Vorstellung des allseitig von supraleitendem Metall umgebenen normalleitenden Kerns kann natürlich nicht richtig sein, weil der Magnetfluß in Wirklichkeit aus dem Hohlzylinder austritt. Es muß also die äußere, supraleitende Schicht an einer oder an einigen Stellen unvollständig sein, um dort das Entweichen des Magnetflusses zu ermöglichen. Es ist nicht sehr wahrscheinlich, daß sich diese Stellen an der inneren oder äußeren Zylinderfläche des Hohlzylinders befinden, da schwer einzusehen ist, warum irgendeine Stelle dieser Zylinderflächen vor einer anderen bevorzugt sein könnte. Wahrscheinlicher ist, daß das Austreten des Flusses an den Endflächen des Hohlzylinders erfolgt. Dies wird dadurch nahegelegt, daß frühere Untersuchungen des Verfassers über die Stabilität einer stationären, zylindrischen Phasengrenze mit zirkularem Feld ergeben hatten [5], daß in unmittelbarer Nähe der Endflächen des Hohlzylinders Schwierigkeiten in der Erfüllung der Gleichgewichtsbedingungen auf der Phasengrenze auftreten, die unter Um-

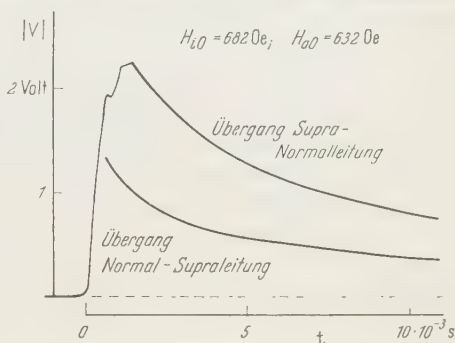


Fig. 14. Betrag der Spannung V beim Ein- bzw. Ausschalten des gleichen Magnetfelds (Übergang Supraleitung—Normalleitung bzw. umgekehrt.) $H_{i0} = 682$ Oe, $H_{a0} = 632$ Oe. Die Oszillogramme sind so zusammen gezeichnet, daß in beiden Fällen zur Zeit $t = 0$ das Magnetfeld gerade den kritischen Wert H_c hatte

ständen an den Endflächen zu sehr unübersichtlichen Verhältnissen führen.

Wenn das Austreten des Magnetflusses bei Abschalten des Felds, wie eben angenommen, nur an einzelnen Stellen, z.B. an den Endoberflächen des Hohlzylinders, erfolgt, dann wird die Geschwindigkeit der Flußänderung kleiner sein als beim Einschalten des Magnetfelds, weil beim Einschalten der Fluß, wenn das Feld an der Innen- und Außenseite überkritisch ist, an der ganzen Oberfläche des Hohlzylinders eindringen kann. Es ist daher zu erwarten, daß der Betrag der induzierten Spannung V in vergleichbaren Fällen beim Einschalten größer ist als beim Ausschalten. Daß dies tatsächlich zutrifft, zeigt Fig. 14. In ihr wurde V bei An- und Abschalten des gleichen Felds gezeichnet, wobei der Zeitnullpunkt so gewählt wurde, daß zur Zeit $t=0$ in beiden Fällen gerade das kritische Feld erreicht wurde.

Der experimentelle Teil der Arbeit wurde durch Beihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Research Corporation an Herrn Professor Dr. W. MEISSNER gefördert, wofür hier vielmals gedankt sei.

Anhang

e_{ζ_1} und e_{ζ_2} sind die reduzierten elektrischen Feldstärken an zwei beliebigen festen Orten ζ_1 und ζ_2 innerhalb des Hohlzylinders. $\bar{\zeta}$ bezeichnet den von der Zeit abhängigen Ort der Phasengrenze zur Zeit τ , $\bar{\zeta} + \Delta\bar{\zeta}$ zur Zeit $\tau + \Delta\tau$. Es sei $\zeta_1 \leq \bar{\zeta} < \zeta_2$. Aus Gl. (7a) folgt durch Integration über ζ von ζ_1 bis ζ_2 unter Berücksichtigung der Stetigkeit von h am Ort der Phasengrenze:

$$\left. \begin{aligned}
 e_{\zeta_2} - e_{\zeta_1} &= \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} \frac{\partial h}{\partial \tau} d\zeta = \int_{\zeta_1}^{\bar{\zeta}} \frac{\partial h}{\partial \tau} d\zeta + \int_{\bar{\zeta}}^{\zeta_2} \frac{\partial h}{\partial \tau} d\zeta \\
 &= \frac{\partial}{\partial \tau} \int_{\zeta_1}^{\bar{\zeta}} h d\zeta - h(\bar{\zeta}, \tau) \frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} + \frac{\partial}{\partial \tau} \int_{\bar{\zeta}}^{\zeta_2} h d\zeta + h(\bar{\zeta}, \tau) \frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} = \frac{\partial}{\partial \tau} \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} h d\zeta \\
 &= \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\int_{\zeta_1}^{\bar{\zeta} + \Delta\bar{\zeta}} h(\zeta; \tau + \Delta\tau) d\zeta + \int_{\bar{\zeta} + \Delta\bar{\zeta}}^{\zeta_2} h(\zeta; \tau + \Delta\tau) d\zeta - \int_{\zeta_1}^{\bar{\zeta}} h(\zeta; \tau) d\zeta - \int_{\bar{\zeta}}^{\zeta_2} h(\zeta; \tau) d\zeta}{\Delta\tau} \\
 &= \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \left\{ \int_{\zeta_1}^{\bar{\zeta}} \frac{h(\zeta; \tau + \Delta\tau) - h(\zeta; \tau)}{\Delta\tau} d\zeta + \int_{\bar{\zeta}}^{\bar{\zeta} + \Delta\bar{\zeta}} \frac{h(\zeta; \tau + \Delta\tau)}{\Delta\tau} d\zeta + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\int_{\bar{\zeta} + \Delta\bar{\zeta}}^{\zeta_2} h(\zeta; \tau + \Delta\tau) d\zeta - \int_{\bar{\zeta}}^{\zeta_2} h(\zeta; \tau) d\zeta}{\Delta\tau} \right\} = \int_{\zeta_1}^{\bar{\zeta}} \frac{\partial h}{\partial \tau} d\zeta + h(\bar{\zeta}; \tau) \frac{d\bar{\zeta}}{d\tau} + \\
 &\quad + \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\int_{\bar{\zeta} + \Delta\bar{\zeta}}^{\zeta_2} h(\zeta; \tau + \Delta\tau) d\zeta - \int_{\bar{\zeta}}^{\zeta_2} h(\zeta; \tau) d\zeta}{\Delta\tau} .
 \end{aligned} \right\} \quad (a.1)$$

Im letzten Ausdruck stellen erstes und zweites Glied zusammen die zeitliche Flußzunahme im Normalleiter dar, die sich in einen Anteil aufspaltet, der durch die Feldstärkeänderung im bereits normalleitenden Metall (erstes Glied) hervorgerufen wird und einen Anteil (zweites Glied) infolge der Bewegung der Phasengrenze. Das dritte Glied stellt die zeitliche Flußänderung im supraleitenden Teil des Hohlzylinders dar. Wählt man als obere Grenze das dem Außenradius entsprechende ζ_a und bezeichnet die elektrische Feldstärke dort mit e_a , als untere Grenze für jede Zeit τ gerade den Radius $\bar{\zeta}$ der Phasengrenze und nennt man die Feldstärke dort \bar{e} , dann erhält man Gl. (19). Das dritte Glied im letzten Ausdruck von (a.1) kann anders geschrieben werden, wenn man bedenkt, daß im Innern des supraleitenden Teils die magnetische Feldstärke praktisch auf 0 abfällt und lediglich in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze und der Außenfläche nennenswert zu den Integralen beiträgt. Dies gilt, solange die supraleitende Schicht dick ist gegenüber der Eindringtiefe. Sei ζ_3 ein Ort zwischen $\bar{\zeta}$ und ζ_a im Supraleiter, an dem die magnetische Feldstärke praktisch verschwunden ist. Auch die elektrische Feldstärke ist praktisch gleich 0. Aus Gl. (7a) folgt durch Integration über ζ mit den Grenzen ζ_a und ζ_3 :

$$e_a = \int_{\bar{\zeta}}^{\zeta_a} \frac{\partial h}{\partial \tau} d\zeta = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\int_{\zeta_3}^{\zeta_a} h(\zeta; \tau + \Delta\tau) d\zeta - \int_{\zeta_3}^{\zeta_a} h(\zeta; \tau) d\zeta}{\Delta\tau}. \quad (\text{a.2})$$

Mit (a.2) erhält man für das dritte Glied in (a.1), das nach (20) mit u bezeichnet wird:

$$u = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\int_{\bar{\zeta} + \Delta\bar{\zeta}}^{\zeta_3} h(\zeta; \tau + \Delta\tau) d\zeta - \int_{\bar{\zeta}}^{\zeta_3} h(\zeta; \tau) d\zeta}{\Delta\tau} + e_a. \quad (\text{a.3})$$

Der Grenzwert in (a.3), der gleich $u - e_a$ ist, bedeutet anschaulich die Flußänderung desjenigen Teils des Magnetflusses, der im Supraleiter vor der bewegten Phasengrenze hergeschoben wird.

Literatur

- [1] NÄBAUER, M.: Z. Physik **141**, 416 (1955). — [2] FABER, T. E.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **219**, 75 (1953). — [3] BUCK, D. A.: Proc. Inst. Radio Engrs. **44**, 482 (1956). — [4] MEISSNER, W.: Z. Physik **148**, 607 (1957). — [5] NÄBAUER, M.: Z. Physik **148**, 612 (1957). — [6] NÄBAUER, M., u. G. SCHUBERT: Z. Physik **151**, 431 (1958). — [7] LIFSHITS, I. M.: J. exp. theor. Phys. **20**, 834 (1950). — Dokl. Akad. Nauk SSSR. **90**, 363 (1953). — [8] PIPPARD, A. B.: Phil. Mag. **3**, 243 (1950). — [9] SCHUBERT, G.: Ann. d. Phys. **5**, 213 (1949). — [10] SHOENBERG, D.: Superconductivity. New York: Cambridge University Press 1952. — [11] DOLECEK, R. L.: Phys. Rev. **94**, 540 (1954). — [12] HOROWITZ, M., A. A. SIVIDI, S. F. MALAKER and I. G. DAUNT: Phys. Rev. **88**, 1182 (1952). — [13] DAUNT, I. G., A. HORSEMAN and K. MENDELSON: Phil. Mag. **27**, 754 (1939). — [14] BECK, F.: Ann. d. Phys. **10**, 317 (1952). — [15] MENDELSON, K., and H. M. ROSENBERG: Proc. Phys. Soc. Lond. **65**, 385 (1952). — [16] RADEMAKERS, A.: Comm. Leiden Nr. 279b. — Physica, Haag **15**, 49 (1949). — [17] OLSEN, I. L.: Proc. Phys. Soc. Lond. **65**, 518 (1952). — [18] FABER, T. E., and A. B. PIPPARD: Progr. in Low Temperature Physics **1**, 159 (1955).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a.M.

Die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten von LiF im Bereich der ultraroten Reststrahlbande

Von

GERHARD HEILMANN

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. Juni 1958)

Im Gebiete der Reststrahlbande von LiF von 15 bis 36μ wurde der Verlauf der optischen Konstanten n und κ und ihre Temperaturabhängigkeit aus Reflexionsmessungen erstmalig ermittelt. Wie zu erwarten, nimmt $k = n\kappa$ auf beiden Seiten der Eigenschwingung mit steigender Temperatur zu, in ihrer engeren Umgebung hingegen ab. Eine mit zunehmender Temperatur zu erwartende Verschiebung der Eigenschwingung nach längeren Wellen lag unterhalb der Nachweisgrenze. Die Temperaturabhängigkeit der Dämpfung der Eigenschwingung wurde abgeschätzt. Das kurzwellige Nebenmaximum von κ nimmt mit steigender Temperatur viel weniger ab als das zur Eigenschwingung gehörige Hauptmaximum. Es ist zu vermuten, daß diesem Nebenmaximum andere Ursachen zugrunde liegen als dem Hauptmaximum.

Einleitung

Im Gebiete der Reststrahlbande stellen sich der Messung der optischen Konstanten von Alkalihalogenid-Kristallen erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Die Absorption wird in der Nähe der Eigenschwingung so groß, daß bei Durchlässigkeitsmessungen Schichten von einigen Zehntel μ -Dicke benutzt werden müßten. Es ist jedoch schwierig, solche dünnen Schichten von der notwendigen gleichmäßigen Beschaffenheit herzustellen. Auch steht es in Frage, ob dann noch eine homogene Kristallstruktur vorhanden ist. Reflexionsmessungen sind wegen der Schwerfälligkeit der Auswertung bisher kaum benutzt worden.

SIMON hat nun aus den Fresnelschen Formeln für komplexen Brechungsindex $n' = n(1 - i\kappa)$ das Reflexionsvermögen parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingender Strahlung für Einfallswinkel von 20° und 70° als Funktion von n für feste κ berechnet und in graphischer Darstellung veröffentlicht [1]. Hieraus lassen sich n und κ aus an ebenen Proben gemessenen Reflexionsvermögen entnehmen.

NEUROTH hat auf diesem Wege die optischen Konstanten von Glas im Gebiete starker Absorption (3 bis 12μ) ermittelt und Genauigkeit und Grenzen des Verfahrens untersucht [2], [3].

Die vorliegende Arbeit ist eine Anwendung dieser Methode auf LiF im Gebiete seiner Reststrahlbande (15 bis 36μ). Die optischen Konstanten wurden dort im Temperaturbereich von 20 bis 600°C erstmalig ausgemessen. Damit sind n und κ von LiF im Ultraroten mit den von

KLIER [4] ausgeführten und zitierten Messungen in den wesentlichen Zügen auf der kurzwelligen Seite der Eigenschwingung bekannt.

Die Reststrahlbande der Alkalihalogenide im Ultraroten ist Folge einer Eigenschwingung ihrer Kristallgitter. Der kurzwellige Anstieg der Reststrahlbande zeigt ein schwaches Nebenmaximum, das bei NaCl erstmalig beobachtet wurde [5]. Unter den Alkalihalogeniden liegt bei LiF dieses Nebenmaximum ($18\ \mu$) wie die Eigenschwingung ($32,6\ \mu$ [6]) am kurzwelligsten und ist zugleich am auffallendsten [7]. Es sind viele Bemühungen gemacht worden, dieses Nebenmaximum theoretisch zu erklären [8], [9]. Die vorgelegten Messungen dürften zu dieser Frage einen Beitrag liefern.

Zusammenhang zwischen Reflexionsvermögen, n und κ

Der Brechungsindex von LiF ist im Sichtbaren etwa 1,4 und nimmt im Ultraroten mit wachsender Wellenlänge ab. Nach HOHLS [7] wird $n=1$ für $\lambda=10,79\ \mu$ und unterschreitet 0,2 für $\lambda>15\ \mu$. Solche extreme Werte des Brechungsindex lassen sich aber aus den von ŠIMON l. c. angegebenen Kurvenscharen nicht mehr entnehmen. Deshalb wurden im n -Intervall 0,1 ... 1,0 und für κ -Werte zwischen 3 und 15 diese Kurven neu gerechnet. Dabei zeigte sich, daß die Šimonschen Kurven für $n<1,0$ zum Teil merklich von den vom Verfasser berechneten abweichen. Es liegt nahe anzunehmen, daß ŠIMON Näherungsformeln benutzt hat, die dort nicht mehr die erforderliche Genauigkeit hatten.

Bei den Rechnungen wurde folgender Weg eingeschlagen:

Der Zusammenhang zwischen Brechungsindex n und Absorptionsindex κ und den Reflexionsvermögen senkrecht und parallel zur Einfallsebene schwingender Strahlung r_s und r_p (elektrischer Vektor) für den Einfallswinkel Φ wird durch Eintragen des Brechungsgesetzes

$$\sin \Phi = n' \sin \chi$$

bei komplexem Brechungsindex $n' = n(1 - i\kappa)$ in die Fresnelschen Formeln

$$r_s = \left\{ \frac{\sin(\Phi - \chi)}{\sin(\Phi + \chi)} \right\}^2$$

$$r_p = \left\{ \frac{\tan(\Phi - \chi)}{\tan(\Phi + \chi)} \right\}^2 = r_s \cdot \left\{ \frac{\cos(\Phi + \chi)}{\cos(\Phi - \chi)} \right\}^2$$

erhalten. Nach bekannten Beziehungen (siehe z.B. R. HAWELKA, Tafeln der Kreis- und Hyperbelfunktionen im Komplexen, Braunschweig 1931) wird daraus durch Elimination des Brechungswinkels χ

$$|r_s| = \frac{\cosh 2\varphi - \cos 2(\Phi - \psi)}{\cosh 2\varphi + \cos 2(\Phi + \psi)}, \quad (1)$$

$$|r_p| = |r_s| \cdot \frac{\cosh 2\varphi + \cos 2(\Phi + \psi)}{\cosh 2\varphi + \cos 2(\Phi - \psi)} \quad (2)$$

mit

$$\cosh 2\varphi = s^2 + \sqrt{1 + 2s^2 \frac{\kappa^2 - 1}{\kappa^2 + 1} + s^4}, \quad (3)$$

$$\cos 2\psi = -s^2 + \sqrt{1 + 2s^2 \frac{\kappa^2 - 1}{\kappa^2 + 1} + s^4} \quad (4)$$

$$s^2 = \frac{\sin^2 \Phi}{n^2 (1 \mp \kappa^2)} \quad \star. \quad (5)$$

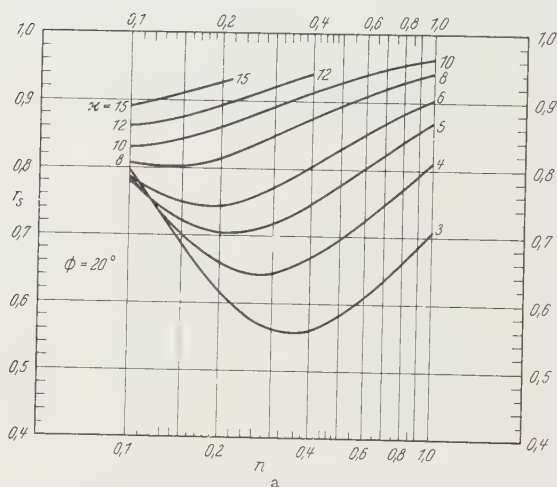


Fig. 1 a—d. Vom Verfasser berechnete Kurvenscharen

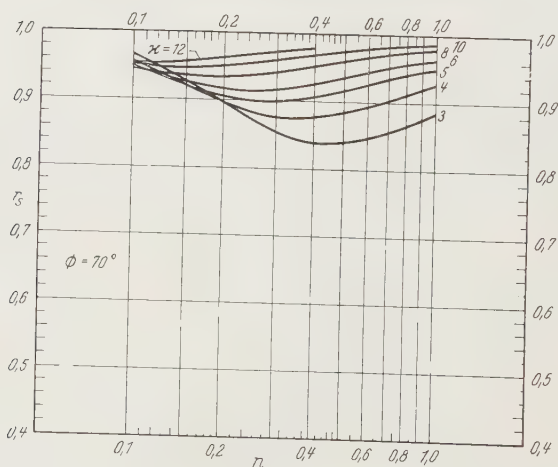


Fig. 1 b

Bei gegebenem Einfallswinkel Φ lassen sich mit Hilfe von $\cos 2\psi$ in Gl. (4) die \cos der Argumente $2(\Phi - \psi)$ und $2(\Phi + \psi)$ ermit-

* Diese bequemen Formeln sind weder im Handbuch der Physik, Bd. XX, S. 242ff. noch bei M. BORN, Optik (1931) angegeben.

teln. Mit $\cosh 2\varphi$ aus (3) zusammen ergibt sich dann aus (1) und (2) leicht $|r_s|$ und $|r_p|$. Aus den rechten Seiten von (3) und (4) ist ersichtlich, daß $\cosh 2\varphi$ und $\cos 2\psi$ sich aus den gleichen Ausdrücken zusammensetzen und bei festem κ allein von s^2 abhängen. n kommt nur in s^2 vor.

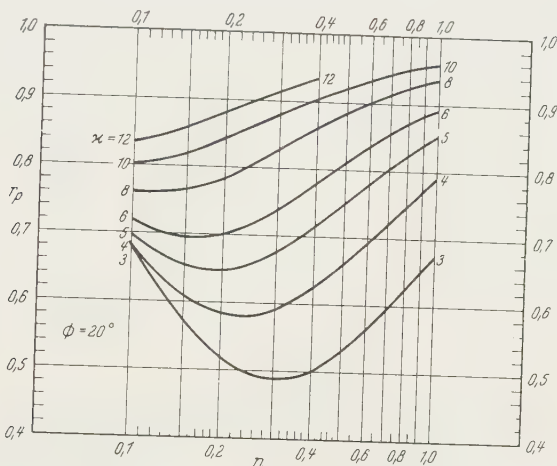


Fig. 1 c

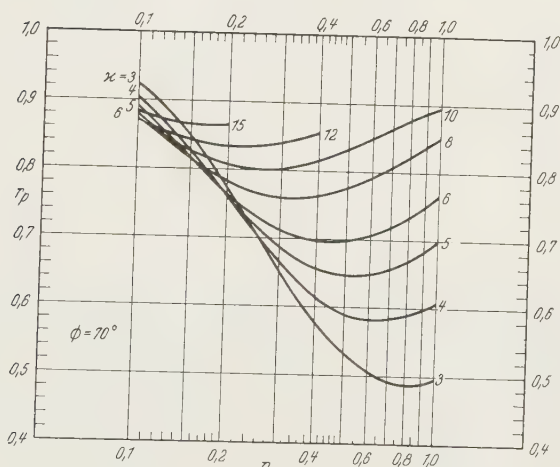


Fig. 1 d

Die Rechnungen ließen sich mit einer Brunsviga-Handrechenmaschine und einer siebenstelligen Tafel der Kreisfunktionen durchführen* (Fig. 1).

* Es ist beabsichtigt, diese Kurvenscharen nach ŠIMON wegen ihrer Wichtigkeit in erweiterter Form neu zu rechnen.

Meßanordnung

Die optische Anordnung entspricht im wesentlichen der von NEUROTH [3] benutzten (Fig. 2).

Der Strahler, ein Heizstab aus Siliziumkarbid*, wird in der Ausführung, die NEUROTH benutzte, nicht mehr hergestellt. Die jetzt aus der gleichen Bezugsquelle erhältlichen Heizstäbe mußten an den verdickten Enden mit Wasserkühlung versehen werden, da ohne diese Maßnahme

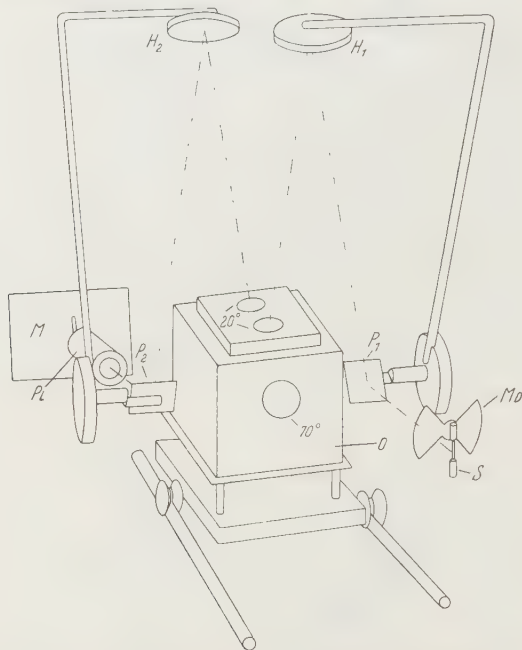


Fig. 2. Die optische Anordnung vor dem Monochromator. S Strahler, M_D Modulator, O elektrischer Ofen, P_L Polarisator, M Monochromator

ein stabiler Betrieb trotz Stromregelung mit Eisen-Wasserstoff-Widerständen nicht zu erreichen war. Nach etwa zweistündiger Einbrennzeit war dann die Emission für wenigstens 20 min auf 0,5% konstant.

Die Probe war ein 3 mm dicker LiF-Einkristall mit optisch gut ebener, polierter Oberfläche von $30 \times 70 \text{ mm}^2$. Sie lag im elektrischen Spezialofen in einem PtRh-Tiegel. Die Temperatur der Probe wurde mit einem Ni—CrNi-Thermoelement gemessen, das unmittelbar unter dem Tiegel angebracht war. Temperaturänderungen von $\pm 5^\circ \text{C}$ hatten auf die Messungen keinen feststellbaren Einfluß.

Im Polarisator (s. NEUROTH l. c.) trat die Strahlung durch sechs parallele Schichten roten Selens von 20 bis 30μ Dicke hindurch. Diese

* Hersteller: Elektrogerätebau Cesiwid G.m.b.H., Erlangen.

Schichten waren im Polarisator so angeordnet, daß die Strahlungsrichtung mit ihren Normalen einen Winkel von $67,8^\circ$ (Polarisationswinkel von Selen) bildete. Bei gekreuzter Stellung zweier gleicher derartiger Polarisatoren wurde die Strahlung bis auf mindestens 3% ausgelöscht. Dies galt für das gesamte Spektralgebiet von 15 bis 36μ , so daß erwartet werden darf, daß ein solcher Polarisator auch noch bei längeren Wellen brauchbar ist.

Der Monochromator von SCHMIDT und HAENSCH wurde für den Spektralbereich von 15 bis 23μ mit einem KBr-Prisma von 60 mm Basislänge und 60° brechendem Winkel, für den Spektralbereich von 23 bis 36μ mit einem KRS 5-Prisma von 30 mm Basislänge und 30° brechendem Winkel verwandt. Die Brechungsindizes von KBr sind nach einer von STEPHENS, RODNEY und SPINDLER [10] angegebenen Formel berechnet und mit dort angegebenen Absorptionslinien geprüft worden. Die Brechungsindizes von KRS 5 sind aus einer Arbeit von HETTNER und GERTRUD LEISEGANG [11] entnommen und mit Linien nach RANDALL, DENNISON, GINSBURG und WEBER [12] verglichen worden.

Der Austrittsspalt des Monochromators wurde über eine Reststrahlplatte (bis 28μ LiF, von 28μ an NaF) auf ein schnell ansprechendes Bolometer* mit KRS 5-Fenster und einer Empfängerfläche von $6 \times 1 \text{ mm}^2$ im Maßstab 1:0,4 abgebildet.

Der gesamte Lichtweg betrug 4,90 m.

Der Vergleichsspiegel blieb stets auf Zimmertemperatur. Wenn sich der Ofen mit der Probe im Strahlengang befand, so konnte besonders bei höheren Temperaturen die erhitzte Luft die Messung beeinflussen. Daher dürfte dann das Reflexionsvermögen mit einem kleinen Fehler gemessen worden sein.

Die Auszeichnung der vom Heizstab emittierten Strahlung vor der der geheizten Probe erfolgte durch einen Modulator aus 0,2 mm dickem Glas, der unmittelbar nach der Strahlungsquelle angeordnet war. Die Modulationsfrequenz ergab sich aus mechanischen Gründen zu $16\frac{2}{3} \text{ Hz}$. Es erwies sich im Verlaufe der Arbeit als vorteilhaft, diesen Synchronmotor aus einem Kraftverstärker zu speisen, dessen Eingangsspannung dem 50 Hz-Ausgang einer Quarzuhr entnommen wurde. Die Frequenz des Modulators war dadurch auf $\pm 10^{-4} \text{ Hz}$ stabil.

Die am Bolometer entstehende Wechselspannung gelangte über einen $16\frac{2}{3} \text{ Hz}$ -Verstärker von 0,5 Hz Bandbreite an einen mit der Modulatorachse fest gekoppelten phasenempfindlichen mechanischen Kontaktgleichrichter. Die dort erzeugte Spannung wurde an eine Gleichstrombrücke

* Bezugsquelle: Physikalisch-Technische-Werkstätten (Prof. HEIMANN), Wiesbaden-Dotzheim.

mit Tiefpaß angelegt. Anzeigeeinstrument war ein Speedomax-Schnell schreiber.

Der Verstärker war vierstufig ausgelegt und mit Pentoden gleichen Typs bestückt. Zwei Stufen waren selektiv. Als Selektionsmittel wurden die üblichen RC -Vierpole verwandt, siehe z.B. [13]. Die Kompensation des Blindanteiles des komplexen Wellenwiderstandes eines solchen Vierpoles durch geeignete Dimensionierung der Kathoden- und Schirmgitter-Impedanzen ließ ohne Schwingneigung Spannungsverstärkungen bis $5 \cdot 10^7$ bei einer Bandbreite von 0,5 Hz erzielen. Die quarzstabilisierte Modulationsfrequenz erwies sich dann notwendig, da Frequenzabweichungen von $1/100$ Hz, wie sie bei Netzbetrieb des Modulatormotors auftraten, schon Phasenverschiebungen verursachten, die sich durch Ausschlagsschwankungen bemerkbar machten, die die durch den Strahler bedingten weit übertrafen.

Die Prüfung der Linearität der Verstärkeranordnung einschließlich Empfänger und Anzeigeeinstrument fand auf folgende Weise statt: Zunächst wurde die einfallende Strahlungsintensität so bemessen, daß das Anzeigeeinstrument Vollausschlag erreichte. Eine Blende bedeckte dann einmal einen bestimmten Teil des Monochromator-Eintrittsspalt, ein andermal genau den verbleibenden Teil. Die Summe der so auftretenden Ausschläge gab dann auf 0,5 % den bei unbedecktem Eintrittsspalt gemessenen Ausschlag.

Es könnte daran gedacht werden, die Linearität so zu untersuchen, daß das Reflexionsvermögen einer Probe vor und nach Einfügen eines Filters der Durchlässigkeit α an passender Stelle des Strahlenganges gemessen wird. Wie G. HANSEN in einer nicht veröffentlichten Mitteilung gezeigt hat, kann dann folgender Fehlschluß auftreten, wenn die Nichtlinearität einem Gesetz x^k gehorcht: Bezeichnen a und b die Intensitäten für Probe und Vergleichsspiegel, so erhält man ohne Filter das Reflexionsvermögen $\frac{a^k}{b^k}$, mit Filter $\frac{(\alpha a)^k}{(\alpha b)^k} = \frac{a^k}{b^k}$. Es wird also in beiden Fällen das gleiche Reflexionsvermögen gemessen, obwohl die Anordnung nichtlinear ist.

Ein Anteil falscher Strahlung ließ sich nicht mehr nachweisen. Dies war der Reststrahlplatte und dem Glasmodulator zuzuschreiben, die sich wie oben beschrieben im Strahlengang befanden.

Das praktisch erreichte Auflösungsvermögen $\lambda/\Delta\lambda$ betrug etwa 15 bis 20. Größere Werte waren wegen der erwünschten Genauigkeit (besser als $\pm 1\%$) bei den hohen Intensitätsverlusten durch den unvermeidlich langen Lichtweg (Wasserdampf- und CO_2 -Absorption), wegen der für die Definition der Reflexionswinkel begrenzten Aperturen neben Verlusten im Polarisator, an den Prismen, dem Bolometerfenster und den Reststrahlplatten nicht zu erzielen.

Die Messungen

Das Reflexionsvermögen von LiF wurde als Quotient der den Strahlungsintensitäten am Empfänger proportionalen Ausschlägen des Anzeigeinstrumentes ermittelt, wenn nacheinander die LiF-Probe und ein Referenzspiegel im Strahlengang waren. Als Referenzspiegel eignete sich wegen der guten Haltbarkeit ein V2A-Spiegel. Seine Reflexionsvermögen für die beiden Einfallswinkel und Polarisationsazimute als Funktionen der Wellenlänge ergaben sich durch Vergleich mit frisch mit Silber bedampften Glasplatten. Dabei war in Anlehnung an WOLTERSDORFF [13] angenommen worden, daß Silber bei 20° Einfallswinkel

Tabelle 1. Reflexionsvermögen des V2A-Spiegels

λ [μ]	$\Phi = 20^\circ$		$\Phi = 70^\circ$	
	$r_s [^\circ]$	$r_p [^\circ]$	$r_s [^\circ]$	$r_p [^\circ]$
15	92,8	—	—	81,5
16	92,8	—	—	82,2
18	93,0	—	—	83,5
20	93,5	—	—	84,5
22	93,8	—	—	85,8
23—36	94,3	94,8	97,5	86,5

99%, bei 70° Einfallswinkel 100% reflektiert. Das unter diesen Annahmen ermittelte Reflexionsvermögen des V2A-Spiegels ist aus Tabelle 1 ersichtlich. Die Tabellenwerte sind wegen der systematischen Fehler der Anordnung (vor allem nicht völlig linear polarisierte Strahlung, konvergierendem an Stelle von parallelem Strahlengang) sicher mit einem Fehler von wenigstens $\pm 1\%$ behaftet. Für die verschiedenen Kombinationen der so gefundenen Reflexionswerte von LiF ergaben sich jedoch aus den Šimon-Kurven im Rahmen der Genauigkeit der Methode etwa übereinstimmende Werte der optischen Konstanten n und κ .

Das Reflexionsvermögen von LiF ist Punkt für Punkt gemessen worden. Dabei diente der Schreiber als registrierendes Anzeigeinstrument. Von einer durchlaufenden Registrierung mußte aus folgenden Gründen abgesehen werden: Mit zunehmender Wellenlänge nahm die Intensität der Strahlung stark ab. Es mußte nun wegen der Zeitkonstanten der Anordnung die Registrierzeit so bemessen werden, daß das Anzeigeinstrument nicht nachhinkte. Dann aber stimmten wiederholte Registrierungen selbst enger Spektralbereiche nicht überein. Die Registrierzeit war nämlich dann so groß, daß der Strahler seine Emission merklich änderte.

Aus den Šimonschen Kurven l. c. sind n und κ aus vier Reflexionsmessungen zu entnehmen, für senkrecht zur Einfallsebene polarisierte Strahlung und Einfallswinkel von 20° und 70° , $r_{s,20}$ und $r_{s,70}$ und für parallel zur Einfallsebene polarisierte Strahlung für Einfallswinkel von 20° und 70° , $r_{p,20}$ und $r_{p,70}$. Somit besteht grundsätzlich die Möglichkeit einer

Kontrolle. Unter den hier gegebenen Verhältnissen erwies sich allein die Kombination $r_{s,20}$ mit $r_{p,70}$ als brauchbar, die sich auch nach NEUROTH [2] empfiehlt.

Die übrigen Kombinationen schieden aus folgenden Gründen aus:

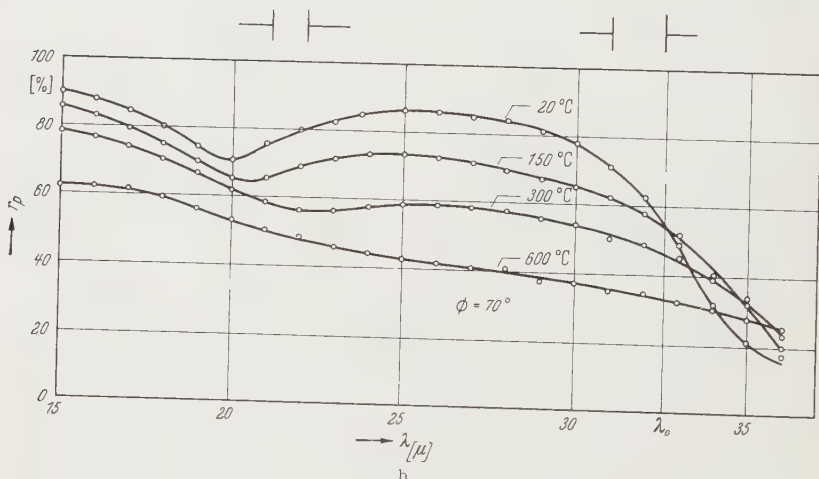
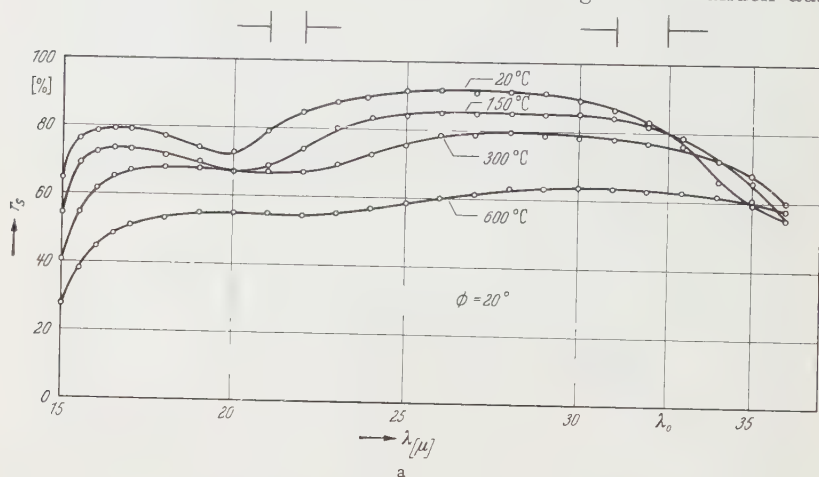
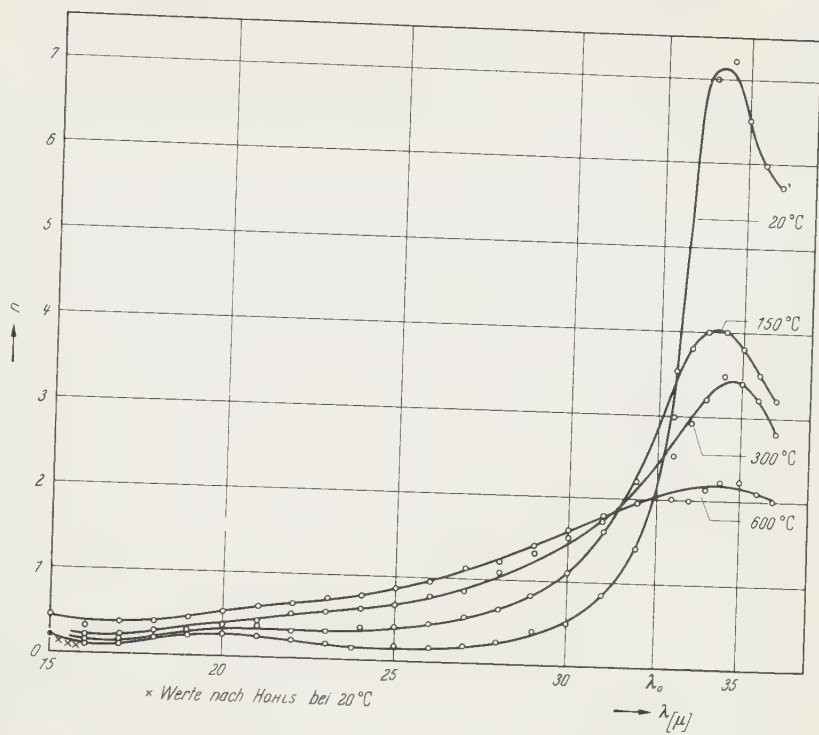


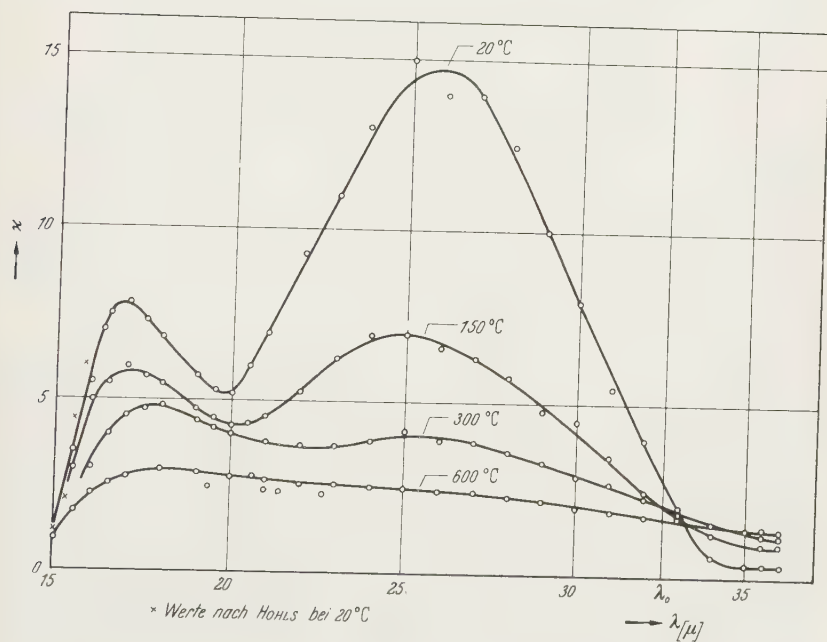
Fig. 3 a u. b. Reflexionsvermögen von LiF in Abhängigkeit von der Temperatur

a) $r_{s,20}$ und $r_{p,20}$. Diese Kombination scheidet aus, da sich der Einfallswinkel von 20° zu wenig vom senkrechten Einfall unterscheidet und damit die beiden Reflexionsvermögen wenig verschieden sind.

b) Kombinationen mit $r_{s,70}$. Die Kurvenscharen für $r_{s,70}$ wurden beiseite gelassen, weil die Parameterkurven sich in den benutzten Gebieten, besonders im Bereich $n \geq 3$, so eng zusammenträngen, daß die



a



b

Fig. 4 a u. b. n und κ von LiF als Funktionen der Temperatur

Meßgenauigkeit von $r_{s,70}$ für eine mit der Kombination $r_{s,20}, r_{p,70}$ erzielbare Sicherheit in der Ermittlung der optischen Konstanten nicht ausreicht.

c) $r_{p,20}$ und $r_{p,70}$. Es zeigte sich, daß der Ausschlag wegen der Eigenpolarisation der Gesamtanordnung, insbesondere des Spektrometers, bei Benutzung der s -Komponente größer war als bei Verwendung der p -Komponente. Daher war es vorteilhaft $r_{s,20}$ an Stelle von $r_{p,20}$ zu messen, obgleich die Werte von $r_{s,20}$ und $r_{p,20}$ selbst nur unwesentlich verschieden sind. Bei $r_{s,70}$ und $r_{p,70}$ liegt dagegen ein großer Unterschied vor, der die Bevorzugung von $r_{p,70}$ rechtfertigt.

Die gemessenen Reflexionsvermögen (Fig. 3) sind bei höheren Temperaturen, vor allem bei 600°C , sicher um einige Prozente zu klein. Einmal war das der Beeinflussung des Strahlenganges durch die erhitzte Luft zuzuschreiben, dann war die polierte Oberflächenschicht der LiF-Probe besonders bei 600°C merklich weggedampft.

Der Verlauf von n und κ (Fig. 4) bei 20 und 150°C ist wegen der extremen Werte, die diese Größen annehmen, beeinflußt. Bei 300 und 600°C machen sich die mit den hohen Temperaturen verbundenen Erscheinungen bemerkbar. Das beschränkte Auflösungsvermögen dürfte im Gebiete zwischen 25 und 36μ den Anstieg von n und den Abfall von κ etwas nach längeren Wellen hin verschoben haben. Die optischen Konstanten dürften im Mittel um 10% unsicher sein.

Vergleich mit früheren Messungen

Zum Vergleich sind die eigenen Messungen von $r_{s,20}$ und die bisher bekannten Reflexionsmessungen von HOHLS [7] und KLIER [4] in Fig. 5 eingetragen.

20°C . Die Messung von HOHLS weist gegenüber der des Verfassers einen stärkeren Abfall bei 15μ und ein nur wenig kräftigeres Minimum bei $19,5\mu$ auf. Diese Abweichungen dürften auf die von HOHLS erzielte bessere Auflösung zurückzuführen sein, die hier aus oben angeführten Gründen nicht erreicht wurde.

Die Messung von KLIER weicht vor allem zwischen 15 und 20μ von der des Verfassers ab. Der steilere Abfall bei 15μ und das ausgeprägtere Minimum bei 20μ läßt sich durch die geringere spektrale Spaltweite erklären. KLIER hat wie der Verfasser einen V2A-Spiegel als Normal benutzt, dessen Reflexionsvermögen jedoch aus der Hagen-Rubensschen Beziehung und nicht durch Vergleich mit Silber gewonnen wurde. Das Reflexionsvermögen liegt bei ihm zwischen 17 und 20μ höher als das des Verfassers [15]. Wird den vom Verfasser gemessenen Werten größeres Gewicht gegeben, so ergibt sich gute Übereinstimmung mit den Messungen von HOHLS und denen des Verfassers.

300° C. Hier liegt die Messung von KLIER von 16μ an höher als die des Verfassers. Das ausgeprägte Maximum bei 17μ und das deutliche Minimum bei $20,5\mu$ ist der von KLIER erzielten besseren Auflösung zuzuschreiben.

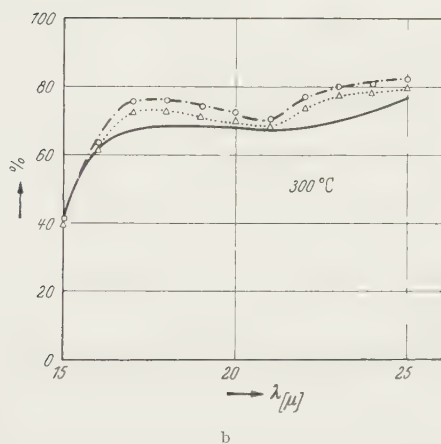
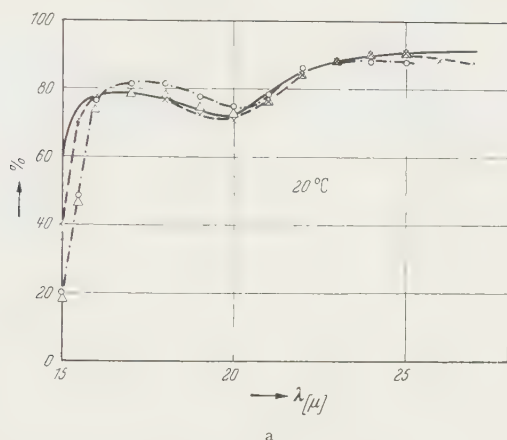


Fig. 5 a u. b. Vergleich der bisher bekannten Reflexionsmessungen an LiF mit den Messungen $r_{s,20}$ des Verfassers. — Messungen des Verfassers, \times Messungen von HOHL, \circ Messungen von KLIER, Δ korrigierte Messungen von KLIER

Eine Ursache des unterschiedlich gemessenen Reflexionsvermögens kann z.B. darin liegen, daß in der hier benutzten Anordnung der Vergleichsspiegel auf Zimmertemperatur blieb, während KLIER seinen Vergleichsspiegel auf die Temperatur der Probe brachte. Wird wie oben vorgegangen, so sieht man, daß sich die Messung von KLIER der des Verfassers nähert.

Die von HOHLS für LiF bei Zimmertemperatur bis $15,75 \mu$ ermittelten optischen Konstanten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den vom Verfasser angegebenen überein (Fig. 4).

Diskussion der Ergebnisse

Aus Fig. 4 ist zu entnehmen, daß das Nebenmaximum von n gegen das Hauptmaximum mit steigender Temperatur merklich weniger abfällt. Bei 600°C zeichnet sich das Nebenmaximum noch deutlich ab,

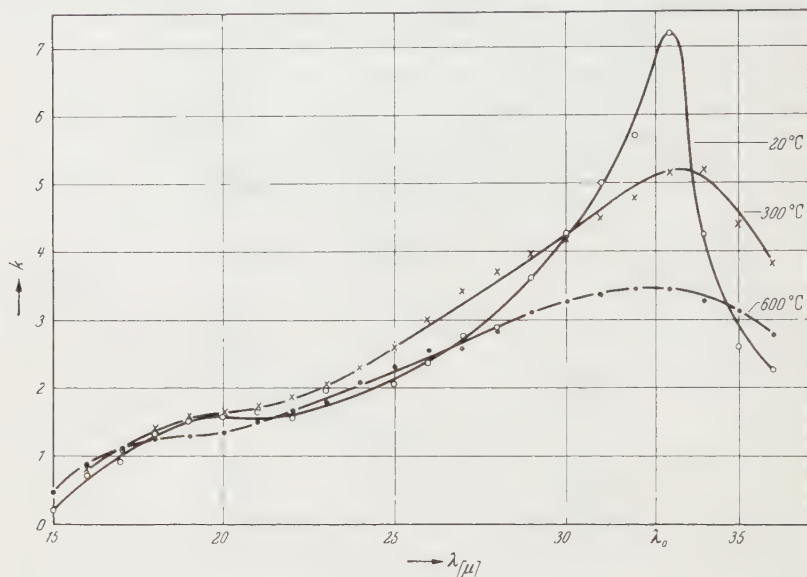


Fig. 6. Der Extinktionskoeffizient k von LiF als Funktion der Temperatur

während das Hauptmaximum fast völlig verschwunden ist. Das läßt vermuten, daß dem Nebenmaximum eine andere Ursache zugrunde liegt als dem Hauptmaximum [9].

Der Extinktionskoeffizient $k = n\kappa$ ist in Fig. 6 dargestellt. Sein Verhalten bei steigender Temperatur entspricht der theoretischen Voraussage (vgl. z. B. BORN-HUANG [16], S. 361): k nimmt mit steigender Temperatur auf der langwelligen und kurzwelligen Seite der Eigenschwingung zu, in ihrer engeren Umgebung dagegen ab. Das Nebenmaximum ist nur angedeutet. k dürfte als Produkt von n und κ auf etwa $\pm 10\%$ gesichert sein; seine Maxima sind aus den oben angegebenen Gründen etwas nach längeren Wellen verschoben.

Die Eigenschwingung eines Kristallgitters ist neben ihrer Eigenfrequenz durch ihre Dämpfung γ/ω_0 charakterisiert. Wenn wir die klassische Elektrodynamik anwenden dürfen, so erhalten wir die Dämpfung

γ/ω_0 (ω_0 Frequenz der Eigenschwingung) der LiF-Eigenschwingung aus der Funktion $n^2 k = n^2 \kappa$. Es gilt nämlich

$$n'^2 = n^2(1 - i\kappa)^2 = n^2(1 - \kappa^2) - 2in\kappa^2 = \varepsilon.$$

Dabei ist ε die Dielektrizitätskonstante. Für $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$ ist mit Rücksicht auf die Dämpfung

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - (\omega/\omega_0)^2 - i(\omega/\omega_0)(\gamma/\omega_0)}.$$

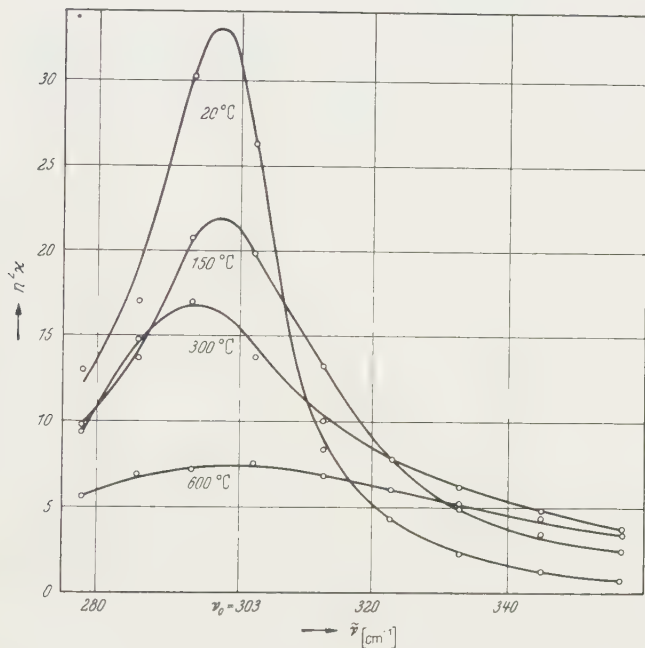


Fig. 7. $n^2 \kappa = n^2 k$ von LiF in der Umgebung der Eigenfrequenz

ε_0 und ε_∞ sind die Dielektrizitätskonstanten im statischen Fall und für Frequenzen, die groß sind gegen die der Eigenschwingung. Bei LiF ist $\varepsilon_0 = 9,27$ und $\varepsilon_\infty = 1,92$ (Werte nach HØJENDAHL [17]). Daraus folgt

$$n^2 \kappa = \frac{1}{2} \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(\gamma/\omega_0)(\omega/\omega_0)}{[1 - (\omega/\omega_0)^2]^2 + (\omega/\omega_0)^2(\gamma/\omega_0)^2}.$$

Für $\omega = \omega_0$, d.h. für die Eigenfrequenz wird $n^2 \kappa$ ein Maximum:

$$(n^2 \kappa)_{\max} = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\gamma/\omega_0}.$$

Das liefert:

$$\frac{\gamma}{\omega_0} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{2(n^2 \kappa)_{\max}}. \quad (\text{A})$$

Ist $\omega_{\frac{1}{2}}$ die Frequenz, bei der $n^2\kappa$ auf die Hälfte des Maximalwertes abgesunken ist, so gilt

$$\frac{\gamma'}{\omega_0} = \frac{2(\omega_0 - \omega_{\frac{1}{2}})}{\omega_0} = 2\lambda_0(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{\frac{1}{2}}) \quad (\tilde{\nu} \text{ Wellenzahl}). \quad (\text{B})$$

Diese Beziehung ist unter den Voraussetzungen $\frac{\gamma'}{\omega_0} \ll 1$ und $\frac{\omega}{\omega_0} \approx 1$ gültig.

ϵ_0 enthält bekanntlich Anteile sämtlicher LiF-Eigenschwingungen, sicher auch einen, der zum hier gar nicht beachteten Nebenmaximum

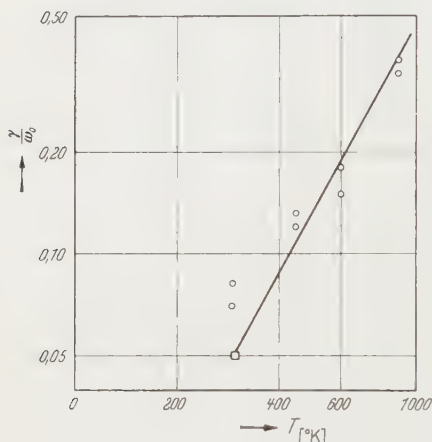


Fig. 8. γ/ω_0 als Funktion der Temperatur. \square Wert nach besonderer Abschätzung

Tabelle 2. Die Dämpfung γ/ω_0

τ [°K]	γ/ω_0	
	(A)	(B)
293	0,08	0,07
443	0,12	0,13
593	0,15	0,18
893	0,35	0,37

gehört. Es ist daher wohl eine plausible Annahme, statt $\epsilon_0 = 9,27$ in (A) $\epsilon_0 = 8,5$ zu wählen.

In Fig. 7 ist $n^2\kappa$ als Funktion der Wellenzahl aufgetragen. Aus dieser Darstellung ist γ/ω_0 nach (A) und (B) ermittelt worden und in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Maxima von $n^2\kappa$, die mit der Eigenfrequenz zusammenfallen sollten, sind, wie zu erwarten sein dürfte, wegen der begrenzten Monochromasie der Strahlung nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Die Werte von γ/ω_0 aus (A) und (B) stimmen für das gewählte ϵ_0 gut überein. Für 20°C kann ein $\gamma/\omega_0 = 0,05$ mit Rücksicht auf das höher zu erwartende Maximum von $n^2\kappa$ als nicht zu klein bezeichnet werden. CZERNY hat für NaCl bei 20°C $\gamma/\omega_0 = 0,043$ abgeschätzt [5].

In Fig. 8 sind die Werte der Tabelle 2 in doppeltlogarithmischer Darstellung aufgetragen. Daraus folgt, daß etwa $\gamma/\omega_0 \sim T^2$ ist. Nach BORNHUANG l. c., S. 360, ist bei anharmonischen Termen dritten Grades Proportionalität zu näherungsweise T^3 zu erwarten.

Ich danke Herrn Professor CZERNY für die Anregung dieser Arbeit, sein förderndes Interesse und die stete Hilfe bei der Beschaffung von apparativen Hilfsmitteln und Untersuchungsmaterial.

Die Firma E. Leitz, Wetzlar, hat in dankenswerter Weise eine NaF-Reststrahlplatte und die LiF-Proben zur Verfügung gestellt.

Literatur

- [1] ŠIMON, J.: J. Opt. Soc. Amer. **41**, 336 (1951). — [2] NEUROTH, N.: Z. Physik **144**, 85 (1956). — [3] NEUROTH, N.: Glastechn. Ber. **28**, 411 (1955). — [4] KLIER, M.: Z. Physik **150**, 49 (1958). — [5] CZERNY, M.: Z. Physik **65**, 600 (1930). — [6] SZIGETI, B.: Trans. Faraday Soc. **45**, 155 (1949). — [7] HOHLS, H.W.: Ann. Phys. **29**, 433 (1937). — [8] BORN, M., u. M. BLACKMAN: Z. Physik **82**, 551 (1931). — [9] LAX, M., and E. BURSTEIN: Phys. Rev. **97**, 39 (1955). — [10] STEPHENS, R.E., E.K. PLYLER, W.S. RODNEY and R.J. SPINDLER: J. Opt. Soc. Amer. **43**, 110 (1953). — [11] HETTNER, G., u. G. LEISEGANG: Optik **3**, 305 (1948). — [12] RANDALL, H.M., D.M. DENNISON, N. GINSBURG and L.R. WEBER: Phys. Rev. **52**, 160 (1937). — [13] GENZEL, L., u. W. ECKHARDT: Z. Physik **139**, 578 (1954). — [14] WOLTERSDORFF, W.: Z. Physik **91**, 230 (1934). — [15] KLIER, M.: Diss. Frankfurt 1957. — [16] BORN, M., and K. HUANG: Dynamical theory of Crystal Lattices. Oxford 1954. — [17] HØJENDAHL, K.: K. danske Vidensk. Selskab. **16**, No. 2 (1938).

From the Norman Bridge Laboratory of Physics, California Institute of Technology,
Pasadena, California, USA

Circular Polarization of Gamma Rays Following Some First-Forbidden Beta Transitions*

By

F. BOEHM

With 1 Figure in the text

(Eingegangen am 24. Juli 1958)

Die verbotenen Beta-Übergänge von As^{76} , Rb^{86} und Au^{198} sind mit Hilfe der Methode der Zirkularpolarisations-Korrelation untersucht worden. Aus den gefundenen Anisotropien der Zirkularpolarisation werden unter Annahme von maximaler Interferenz zwischen Fermi- und Gamow-Teller-Anteilen der Wechselwirkung Werte für eine Kombination von verbotenen Matrix-Elementen hergeleitet.

Recent studies of the circular polarization of gamma rays following an allowed beta transition have revealed the presence of an interference effect between Fermi and Gamow-Teller interactions¹⁻⁴. In the case of Sc^{46} it was shown² that this interference must be larger than 60% of its maximum value. The experimental results have supported the realness of the coupling constants in the beta interaction. It has been emphasized² that the circular polarization correlation experiments give relative signs and magnitudes of the matrix-elements for Gamow-Teller and Fermi interaction, M_{GT}/M_F , provided the phase relationship and the relative coupling strength is known. Several recent experiments⁵⁻⁸ have shown that the beta decay is dominated by V and A interaction with a relative strength of $C_A/C_V \cong -1.25$.

The parameter, α , determined by the experiment is in the case of an allowed transition defined as follows²: $\alpha = M_{GT} C_{GT}/M_F C_F$. In a forbidden beta transition the parameter α includes a larger number of

* Supported by the U.S. Atomic Energy Commission.

¹ BOEHM, F., and A. H. WAPSTRA: Phys. Rev. **107**, 1202 (1957).

² BOEHM, F., and A. H. WAPSTRA: Phys. Rev. **109**, 456 (1958).

³ BOEHM, F.: Phys. Rev. **109**, 1018 (1958).

⁴ APPEL, H., and H. SCHOPPER: Z. Physik **149**, 103 (1957).

⁵ HERRMANNSFELDT, W. B., D. R. MAXSON, P. STÄHELIN and J. S. ALLEN: Phys. Rev. **107**, 641 (1958).

⁶ GOLDBABER, M., L. GRODZINS and A. W. SUNYAR: Phys. Rev. **109**, 1015 (1957).

⁷ LAUTERJUNG, K. H., B. SCHIMMER and H. MAIER-LEIBNITZ: Z. Physik **150**, 657 (1958).

⁸ BURGI, M. T., V. E. KROHN, T. B. NOVEY, G. R. RINGO and V. L. TELEGI: Phys. Rev. (to be published).

matrix-elements. We like to discuss here only the case of a first forbidden transition without spin change. In this case x is defined as follows^{2,9}:

$$x = \frac{C_V \xi |f i \vec{r}| + C_V |f \vec{z}| + C_A \xi |f \vec{\sigma} \times \vec{r}|}{C_A \int \gamma_5 + C_A \xi \int \frac{1}{i} \vec{\sigma} \cdot \vec{r}}$$

where $\xi = \alpha Z/2R$.

We have measured the circular polarization of gamma rays following the beta decay of As⁷⁶ and Rb⁸⁶. For these beta decays as well as for the decay of Au¹⁹⁸ measured earlier² the spins of the groundstate

Table 1. *Experimental values of the anisotropy coefficients and matrix-element ratios for the $2^- - 2^+ - 0^+$ transitions of As⁷⁶, Rb⁸⁶, and Au¹⁹⁸*

Nucleus	Anisotropy coefficient A	x
As ⁷⁶	$+0.03 \pm 0.12$	-6 or $+0.04$
Rb ⁸⁶	$+0.08 \pm 0.09$	-10 or $+0.1$
Au ¹⁹⁸ ★	$+0.45 \pm 0.06$	$+0.74$ or $+2.1$

★ Reference 2 and footnote.

$$x = \frac{C_V \xi |f i \vec{r}| + C_V |f \vec{z}| + C_A \xi |f \vec{\sigma} \times \vec{r}|}{C_A \int \gamma_5 + C_A \xi \int \frac{1}{i} \vec{\sigma} \cdot \vec{r}}$$

of the initial nucleus and of the excited state and the groundstate of the final nucleus are respectively $2^- - 2^+ - 0^+$.

The techniques of the circular polarization studies are described in reference 2. The analyzer magnet was calibrated using a P³² bremsstrahlung source. The degree of circular polarization of the bremsstrahlung as a function of photon energy was taken from the work by McVOY^{10, 11 ★★}.

The experimentally determined anisotropies, A , defined according to $W(\vartheta) = 1 + A(v/c) \cos \vartheta$ are listed in the Table and illustrated with the help of Fig. 1. The theoretical values of A are derived from expression (5) in reference 2 and are plotted in Fig. 1 as a function of $x^2/(1+x^2)$. Here the interference term I which for VA -coupling is

★★ The efficiency curve for the magnetic analyzer derived from the P³² calibration deviates from the earlier published curve² by 10 to 15% in the energy range of 1.5 to 1 MeV on account of the recent modification¹¹ of the originally predicted¹⁰ degree of circular polarization of bremsstrahlung. The efficiency computed by the simple formula (1) in reference 2 neglecting second order effects such as multiple scattering and spin dependent absorption, therefore, turns out to be low by 10 to 15%.

⁹ ALDER, K., B. STECH and A. WINTHER: Phys. Rev. **107**, 728 (1957).

¹⁰ McVOY, K.W.: Phys. Rev. **106**, 828 (1957).

¹¹ McVOY, K.W.: Erratum, Phys. Rev. to be published.

given by

$$I = \operatorname{Re}(C_I C_I'^* + C_I' C_A^*) / (|C_A|^2 + |C_A'|^2)$$

is assumed to have maximum absolute value. The upper and lower branch of the ellipse correspond to the choice of $Ix > 0$ and $Ix < 0$, respectively. The values of the parameter x determined by the intersections of ellipse and experimental band are also listed in the Table.

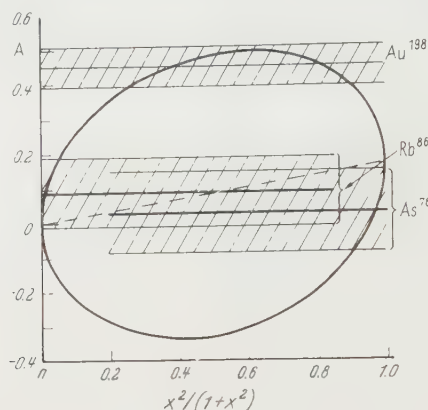


Fig. 1. Anisotropy coefficients A for As^{76} , Rb^{86} , and Au^{198} . The experimental bands are indicated. The ellipse represents the theoretical values assuming maximum interference. The upper branch of the ellipse corresponds to the choice $Ix > 0$, the lower branch to the choice $Ix < 0$, where I is the interference term

The following remark can be made in the case of Au^{198} . Here the quantity ξ is large ($\xi \cong 17$) and it might be possible to establish the following upper and lower limits of the combination of three matrix-elements containing ξ ,

$$+0,6 < x < +3.$$

In general, more experimental data is required to establish the magnitude of the individual matrix-elements. The combination of the present results with data on the longitudinal polarization of electrons, as well as with precise measurements of the beta-gamma angular correlation and of the spectrum shape provides means of studying the values of all matrix-elements involved.

Thanks are due to Prof. B. STECH for many discussions.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Die L -Fluoreszenzausbeuten von Tl und Bi aus dem $\text{Th}(\text{B}-\text{C}-\text{C}')$ -Zerfall*

Von

H. WINKENBACH

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 3. Juli 1958)

Die L -Röntgenspektren, die beim $\text{Th}(\text{B}-\text{C}-\text{C}')$ -Zerfall auftreten, wurden mit einem Proportionalzählrohr aufgenommen. Aus den ermittelten Intensitäten der gesamten L -Strahlung von ThB- und ThC-Präparaten und der bekannten Ionisierung der L -Schale für die Elemente Tl und Bi wurde für diese Elemente die für den vorliegenden Fall gültige Mittlere L -Fluoreszenzausbeute bestimmt. Es ergibt sich für Bi der Wert $f_L = 0,40 \pm 0,02$. Der Wert für Tl wird zu $f_L = 0,32 \pm 0,02$ bestimmt, wobei im letzteren Falle die aus dem Zerfallsschema folgende Zahl der Ionisationen zugrunde gelegt wurde. — Ferner konnte die partielle Fluoreszenzausbeute der L_{III} -Schale für Tl bestimmt werden: $f_{L_{\text{III}}} = 0,33 \pm 0,02$.

1. Einleitung

Die L -Strahlung, die beim $\text{Th}(\text{B}-\text{C})$ -Zerfall auftritt, entsteht hauptsächlich infolge K -Konversion der γ -Linie $\gamma_F = 238$ keV im Bi-Atom und durch Konversion der γ -Linie $\gamma_A = 40$ keV in der L -Schale des Tl-Atoms beim $\text{Th}(\text{C}-\text{C}')$ -Zerfall.

Infolge der Existenz dreier Unterschalen sind für die L -Schale, im Gegensatz zur K -Schale, drei Fluoreszenzausbeuten zu definieren. Zum Beispiel versteht man unter der Fluoreszenzausbeute der L_{III} -Schale $f_{L_{\text{III}}}$ die Zahl der Röntgenquanten, die vom Atom infolge Ionisation in der L_{III} -Schale emittiert werden, dividiert durch die Zahl der Ionisationen. Diese partiellen Fluoreszenzausbeuten sind jedoch schwierig zu bestimmen. Deshalb wird für die Atome der einzelnen Elemente fast immer nur die Mittlere L -Fluoreszenzausbeute f_L der gesamten L -Schale angegeben.

Diese Mittlere Fluoreszenzausbeute ist aber von der Verteilung der Ionisationen auf die einzelnen Unterschalen abhängig, welche bei gegebener Primäriionisation für die verschiedenen möglichen Anregungsarten der Atomschalen verschieden ist.

Aus diesem Grunde ist zu erwarten, daß sich für die Mittleren L -Fluoreszenzausbeuten f_L der Atome, die durch Fluoreszenzanregung der L -Schale von außen her ermittelt wurden (LAY^1) höhere Werte ergeben

* Göttinger Dissertation 1958.

¹ LAY, H.: Z. Physik **91**, 533 (1934).

als sie durch die L -Konversion von γ -Strahlen radioaktiver Atomkerne bestimmt werden können.

Für die Atome oberhalb der Kernladungszahl $Z = 73$ finden durch Coster-Kronig-Übergänge Verschiebungen der Primärisationen von der L_I -Schale in die L_{II} - und L_{III} -Schale statt², welche größere partielle Fluoreszenzausbeuten als die L_I -Schale besitzen. Es sollten sich deshalb für diese Atome die auf die genannten Arten gewonnenen Mittleren Fluoreszenzausbeuten relativ weniger voneinander unterscheiden, als für Elemente niedrigerer Ordnungszahl. In diesem Bereich der Kernladungszahlen wurden bisher nur wenig Mittlere Fluoreszenzausbeuten aus dem radioaktiven Zerfall bestimmt.

Unlängst hat FINK³ die Größe f_L für Bi aus dem RaD-Zerfall ermittelt und auch einen etwas kleineren Wert erhalten, als er sich durch Fluoreszenzanregung ergibt. Ebenfalls sind die Werte, die von KINSEY⁴ aus dem ThB-Zerfall für Tl und Bi erhalten wurden, von der erwarteten Größe. Andererseits aber folgen für die Elemente Tl und Bi aus den von BURDE u. a.⁵ und RISCH⁶, ebenfalls mit Hilfe des ThB-Zerfalls, bestimmten Mittleren Auger-Ausbeuten Mittlere Fluoreszenzausbeuten f_L , die beträchtlich größer sind als die Werte von LAY.

Es wurde deshalb eine Neubestimmung der Werte für die Mittleren Fluoreszenzausbeuten f_L von den Elementen Tl und Bi beim ThB-Zerfall vorgenommen. Eine verbesserte Ermittlung war auch deshalb zu erwarten, weil in neuerer Zeit der L -Konversionskoeffizient der γ_A -Strahlung (40 keV) des ThC''-Kerns genauer bestimmt wurde.

Von besonderem Interesse sind naturgemäß die partiellen Fluoreszenzausbeuten, die dem Atom eigentümliche Konstanten darstellen. Von diesen konnte hier $f_{L_{III}}$ des Tl-Atoms bestimmt werden.

2. Meßmethode und Versuchsanordnung

In Fig. 1 ist das Schema der Versuchsanordnung dargestellt, mit der das Quantenspektrum von ThB- und ThC-Präparaten aufgenommen wurde. Als Nachweisgerät und Spektrometer diente ein Proportionalzählrohr. Die Kathode des Zählers ist aus Al. Das Zählrohr wurde unter hohem Druck bis zu 3 atm mit Argon und 10% Methanbeimischung gefüllt. Das Eintrittsfenster ist eine 20 μ dicke Hostaphanfolie. Damit die β -Strahlen der Präparate nicht in das Zählrohr gelangen, sind ein Ablenkmagnet und Elektronenblenden angebracht.

² BURHOP, E. H. S.: The Auger Effekt. Cambridge: Cambridge University Press 1954.

³ FINK, R. W.: Phys. Rev. **106**, 266 (1957).

⁴ KINSEY, B. B.: Cand. J. Res. A **26**, 421 (1948).

⁵ BURDE, J., u. S. G. COHEN: Phys. Rev. **104**, 1085 (1956).

⁶ RISCH, K.: Z. Physik **150**, 87 (1958).

Als ThB-Präparat wurde ein eingetrockneter Tropfen einer salzsäuren Lösung von ThB auf einer $10\ \mu$ dicken Hostaphanfolie verwendet. Die Aktivität betrug etwa $0,5\ \text{mC}$. Das ThC-Präparat war eine nach dem Verfahren von ERBACHER⁷ aus einer salzsäuren ThB-Lösung hergestellte Abscheidung auf einer dünnen Ni-Folie. Die Anfangsaktivitäten betrugen 2 bis $3\ \text{mC}$ und die Verunreinigung an ThB wurde zu 1% ermittelt.

Die am Draht des Zählrohres auftretenden Impulse werden verstärkt und deren Spektrum durch ein photographisches Spektrometer aufgezeichnet. Gleichzeitig wird die gesamte Impulszahl durch einen Zähler registriert. So konnten Röntgenquanten zwischen 0 und $20\ \text{keV}$ spektroskopiert werden.

Um die Zahl der gemessenen Röntgenquanten auf die Zahl der Zerfälle beziehen zu können, wurden die ausgesandten α -Strahlen herangezogen.

Zur Bestimmung des Wertes n_α (Zahl der α -Teilchen in der Zeiteinheit) kann der Raum zwischen Präparat und Zählrohrfenster luftfrei gemacht werden. Dies geschieht, indem die Versuchsanordnung von oben dicht abgedeckt und ausgepumpt wird. Es ist so möglich, die Quanten und die α -Strahlen unter gleicher Geometrie zu messen. Zur Zählung der α -Teilchen wird das Zählrohr im Ionisationskammerbereich betrieben.

Die Intensität der L-Röntgenquanten, die beim Zerfall Th(B—C), bezogen auf ein zerfallendes ThC-Atom, auftreten, sei $n_{L, \text{Th(B—C)}}/n_\alpha$. Dabei ist $n_{L, \text{Th(B—C)}}$ die Zahl der in der gewählten Zeiteinheit in den benutzten Raumwinkel ausgesandten L-Quanten und n_α die Zahl der α -Teilchen, die beim ThC-Zerfall in derselben Zeiteinheit und Raumwinkel auftreten. Entsprechend ist die beim ThC-Zerfall sich ergebende L-Intensität, bezogen auf den ThC-Zerfall, $n_{L, \text{ThC}}/n_\alpha$.

Beide Größen $n_{L, \text{Th(B—C)}}$ und $n_{L, \text{ThC}}$ wurden aus dem Quantenspektrum von ThB und ThC-Präparaten erhalten. Die Präparate befanden sich im radioaktiven Gleichgewicht.

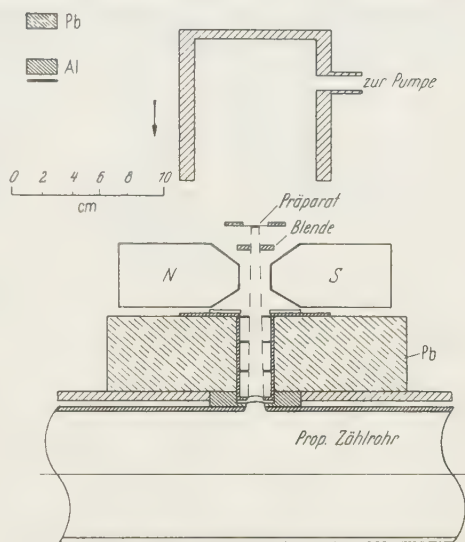


Fig. 1. Anordnung zur Messung der L-Strahlung von ThB- und ThC-Präparaten

⁷ ERBACHER, O.: Z. phys. Chem., Abt. A **156**, 135 (1931).

Um den starken allgemeinen Untergrund zu beseitigen, wurden die Größen $n_{L, \text{Th(B-C)}}$ und $n_{L, \text{ThC}}$ mit dem Filterdifferenz-Verfahren gewonnen, indem einmal mit und einmal ohne ein 45μ starkes Ni-Filter das Quantenspektrum aufgenommen wurde.

3. Messungen

a) ThC-Präparate. Fig. 2 zeigt das Resultat einer Differenzmessung mit und ohne 45μ Ni-Filter. Das Filter befindet sich hierbei am Ort

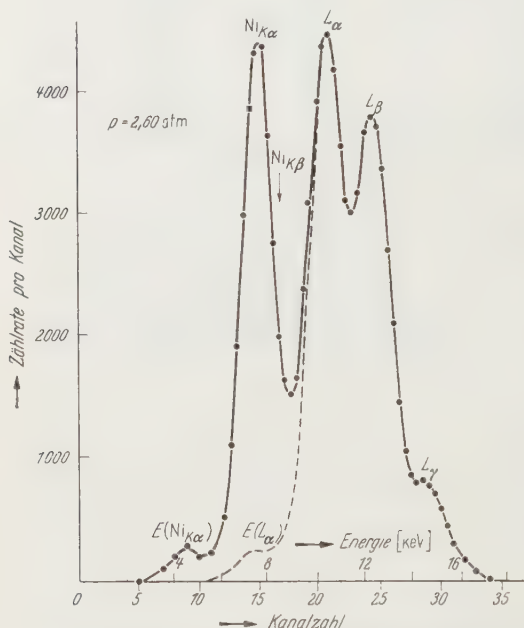


Fig. 2. L-Röntgenspektrum eines ThC-Präparates, aufgenommen mit einem Gasdruck im Zählrohr von $p = 2,60$ atm. $L_\alpha = 10,27$ keV; $L_\beta = 12,20$ keV; $L_\gamma = 14,3$ keV. Bei $7,45$ keV tritt die $\text{Ni}_{K\alpha}$ -Strahlung aus der Präparatunterlage auf. E ist der „Escape-Peak“

der Blende (Fig. 1). Das aufgezeichnete Spektrum enthält keinen Untergrund mehr und ist im wesentlichen das L-Spektrum des Tl. Man erkennt die Gruppe der L_α -, L_β -, L_γ -Linien aufgelöst. Die Linie bei $7,4$ keV gehört nicht zum L-Spektrum; es ist die $\text{Ni}_{K\alpha}$ -Linie. Sie entsteht infolge Anregung der Präparatunterlage. Der „Escape-Peak“ der $\text{Ni}_{K\alpha}$ -Linie ist bei $4,5$ keV sichtbar.

Es ist notwendig, die $\text{Ni}_{K\alpha}$ -Strahlung vom L-Spektrum zu trennen. Um den linken Abfall vom L-Spektrum zu ermitteln, wurde nach der Methode von KÜSTNER⁸ durch Fluoreszenzanregung einer Thalliumchloridschicht die L-

Strahlung von Tl aufgenommen. Obwohl, streng genommen, hier die spektralen Intensitätsverhältnisse andere sind, als sie sich aus dem ThC-Zerfall ergeben, kann doch angenommen werden, daß der linke Abfall des L-Spektrums in beiden Fällen mit guter Näherung der gleiche ist.

Um die Ansprechwahrscheinlichkeit des Proportionalzählrohres für die Energien der im L-Spektrum auftretenden Röntgenliniengruppen (L_α , L_β , L_γ) zu ermitteln, wurden Messungen von der Art, wie sie Fig. 2 zeigt, bei mehreren Fülldrücken im Zählrohr vorgenommen und jedes

⁸ KÜSTNER, H.: Z. Physik **70**, 324 (1931).

der sich bei den verschiedenen Fülldrücken ergebenden Spektren in die Linien zerlegt. Der zu jeder Linie gehörende „Escape Peak“ wurde berücksichtigt. Die in Abhängigkeit vom Zählrohrdruck sich ergebenden Linienintensitäten führten zu reproduzierbaren Werten und ergaben, rechnerisch auf unendlich hohen Druck extrapoliert, die gesuchten Intensitäten der Liniengruppen.

Die Messungen in Abhängigkeit vom Fülldruck im Zählrohr sind außerdem nötig, um den Einfluß der Compton-Rückstreuung an der dem Fenster gegenüberliegenden Zählrohrwand festzustellen⁹. Es ergab sich, daß für die in Frage stehenden Energien dieser Effekt bei 3 atm Zählrohrfülldruck zu vernachlässigen ist.

Es wurde der Einfluß der Absorption der Röntgenstrahlen im Zählrohrfenster und in Luft bei der Auswertung der Meßergebnisse berücksichtigt. Die Schwächung der Intensität der *L*-Strahlung in Hostaphan bei den auftretenden Energien wurde mit einem Röntgenkristallspektrometer bestimmt, die Ermittlung derjenigen in Luft erfolgte mit den in der Literatur¹⁰ angegebenen Massenschwächungskoeffizienten.

Für die Bestimmung der α -Aktivität n_α diente die 8,9 MeV-Komponente der gesamten α -Strahlung, die beim ThC-Zerfall zu 64,4% auftritt. Durch Aufnahme des sich ergebenden Spektrums für α -Teilchen dieser Energie erwies es sich, daß keine α -Teilchen durch Absorption im Präparat oder im Zählrohrfenster der Zählung verloren gingen. Es ergibt sich aus den Messungen für $n_{L, \text{ThC}}/n_\alpha$ das Resultat

$$n_{L, \text{ThC}}/n_\alpha = 0,081 \pm 0,006.$$

Versteht man unter $(n_{L, \text{ThC}}/n_\alpha)_{L\alpha}$ die Intensität der Gruppe der L_α -Linien, unter $(n_{L, \text{ThC}}/n_\alpha)_{L\beta}$ die Intensität der Gruppe der L_β -Linien

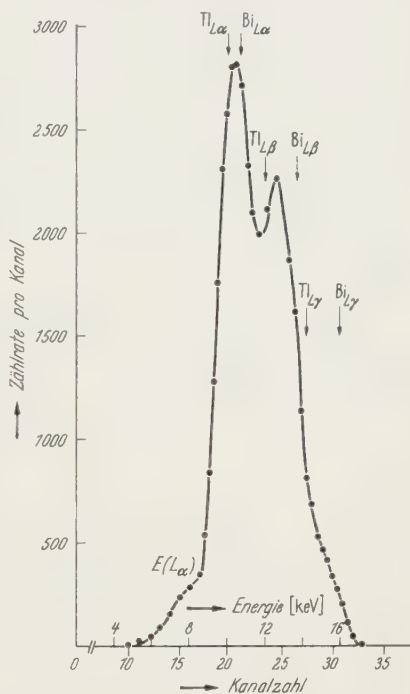


Fig. 3. *L*-Röntgenspektrum eines ThB-Präparates. Bi- und Tl-*L*-Strahlung treten zusammen auf. Gasdruck im Zählrohr 3,0 atm. *E* ist der „Escape-Peak“

⁹ FINK, R. W., u. W. H. ROBINSON: Rev. Sci. Instrum. **27**, 712 (1956).

¹⁰ FÜNFER, E., u. A. NEUERT: Zählrohre und Szintillationszähler. Karlsruhe: G. Braun 1954.

usw., dann wurde das Verhältnis dieser drei Größen zu

$$(n_{L, \text{ThC}}/n_{\alpha})_{L\alpha} : (n_{L, \text{ThC}}/n_{\alpha})_{L\beta} : (n_{L, \text{ThC}}/n_{\alpha})_{L\gamma} = 1,0 : 1,0 : 0,27$$

bestimmt.

b) ThB-Präparate. In Fig. 3 ist das L -Röntgenspektrum, das beim Zerfall von ThB als Ausgangssubstanz entsteht, aufgezeichnet. Beim ThB-Präparat fehlt die Ni-Unterlage, so daß in diesem Spektrum die Ni-K-Strahlung nicht auftritt.

Für die ThB-Präparate wurden nur Messungen bei einem Gasdruck im Zählrohr von 3 atm ausgeführt. Bei mehreren Messungen ergaben sich übereinstimmende Resultate.

Um die Intensität der L -Strahlung, die beim Zerfall Th(B-C) auftritt, pro ThC-Zerfall zu erhalten, muß das Spektrum der Fig. 2, wie es sich bei 3 atm Zählrohrfülldruck ergibt, von dem der Fig. 3 abgezogen werden. Ferner muß noch die Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählrohres und die Absorption in Luft und im Zählrohrfenster berücksichtigt werden.

Durch Aufnahme des sich ergebenden Spektrums der gezählten α -Teilchen wurde auch in diesem Fall nachgewiesen, daß alle erwünschten α -Teilchen erfaßt wurden.

Es ergibt sich dann für die Ausbeute an L -Röntgenstrahlung beim Zerfall Th(B-C) pro zerfallendes ThC-Atom:

$$n_{L, \text{Th(B-C)}}/n_{\alpha} = 0,118 \pm 0,007.$$

4. Ergebnisse. Die Mittleren Fluoreszenzausbeuten f_L

Aus den ermittelten Werten $n_{L, \text{Th(B-C)}}/n_{\alpha} = 0,118$ und $n_{L, \text{ThC}}/n_{\alpha} = 0,081$ lassen sich für die Atome Tl und Bi die Mittleren Fluoreszenzausbeuten f_L der L -Schale bestimmen und zwar für die bei beiden Elementen hier vorliegende Verteilung der Ionisationen in den Unterschalen.

Die Folgeprodukte des ThB, die in der L -Schale Ionisation erleiden, sind, soweit heute bekannt, die Elemente $Z = 81, 82$ und 83 . Die Zahl der Ionisationen z_i in den einzelnen Unterschalen und der daraus durch Coster-Kronig-Übergänge resultierenden z'_i bei diesen Elementen hat Risch⁶ zusammengestellt. Diese Werte, die, auf 100 ThC-Zerfälle bezogen, in Tabelle 1 angegeben sind, wurden für die Primäriionisationen z_i aus den Messungen von FLAMMERSFELD¹¹ und BUTT¹² gewonnen. Die aus z_i sich ergebenden Werte z'_i wurden aus den von ROSS¹³ an-

¹¹ FLAMMERSFELD, A.: Z. Physik **114**, 227 (1939).

¹² BUTT, B. K.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **63**, 986 (1950).

¹³ ROSS, M. A. S., A. J. COCHRAN, J. HUGHES and N. FEATHER: Proc. Phys. Soc. Lond. A **68**, 612 (1955).

gegebenen Coster-Kronig-Ausbeuten berechnet unter der Annahme, daß ein Übergang von der L_{II} - in die L_{III} -Schale nicht stattfindet. (Der Wert der Coster-Kronig-Ausbeute für den Übergang L_{II} - L_{III} ist als klein gegenüber allen anderen in der L -Schale ermittelt worden¹².)

a) $Z = 81$. Nach Angabe der Tabelle 1 enthalten also die Spektren der ThC-Präparate (Fig. 2) noch L -Strahlung des Elementes Blei. Berücksichtigt man die gegenüber $Z = 81$ etwas verschiedene Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählers für diese Strahlung, so läßt sich aus der Zahl der Ionisationen in der L -Schale des Tl und Pb abschätzen (Tabelle 1), daß die auftretende Pb- L -Strahlungsintensität 10% von der gesamten L -In-

Tabelle 1. Zahl der Primärionisationen z_i und Zahl der Ionisationen nach den Coster-Kronig-Übergängen z'_i in den Unterschalen der Elemente $Z = 81, 82, 83$, bezogen auf 100 ThC-Zerfälle. z_L ist die Zahl der Gesamtionisationen dieser Elemente

Z	z_I	z_{II}	z_{III}	z'_I	z'_{II}	z'_{III}	z_L
81	14,11	1,42	0,14	3,23	4,10	8,34	15,67
82	0,75	0,43	0,88	0,18	0,56	1,32	2,06
83	5,75	8,20	15,93	1,28	9,25	19,17	29,70

ten sität beim ThC-Zerfall ist. Für den Zerfall $\text{Th}(C-C'')$ ergibt sich somit aus dem Wert $n_{L, \text{ThC}}/n_\alpha = 0,081$

$$n_{L, \text{Th}(C-C'')}/n_\alpha = 0,073 \pm 0,006.$$

Zur Ermittlung der Mittleren Fluoreszenzausbeute f_L des Tl-Atoms wird die Zahl der Ionisationen z_L benötigt. Diese Größe ist nach Tabelle 1 für $Z = 81$ $z_L = 15,67$. Sie kann aber auch errechnet werden aus dem bekannten Zerfallsschema des ThC (SURUGUE¹⁴, LEWIS u.a.¹⁵, MARIN u.a.¹⁶) und dem kürzlich von KRAUSE¹⁷ neubestimmten L -Konversionskoeffizienten der 40 keV- γ -Strahlung des ThC''-Kerns ($\alpha_L = 18,2$). Es ergibt sich dann $z_L = 22,8$. Es ist zu entscheiden, welcher von beiden Werten der richtigere ist.

Mit $z_L = 15,67$ errechnet sich f_L zu $f_L = 0,46 \pm 0,03$. Dieser Wert für die Mittlere Fluoreszenzausbeute f_L stimmt innerhalb der Fehlerangaben mit denjenigen überein, die sich aus den Auger-Ausbeuten beim gleichen radioaktiven Zerfall ergeben, die BURDE u.a.⁵ sowie RISCH⁶ gemessen haben (Tabelle 2). Diese Autoren haben den gleichen Wert $z_L = 15,67$ verwendet, was bei Übereinstimmung der Resultate eine Stütze für das hier erhaltene Meßergebnis bedeutet.

¹⁴ SURUGUE, J.: J. Phys. Radium (7) **9**, 438 (1938).

¹⁵ LEWIS, W.B., and B.W. BOWDEN: Proc. Roy. Soc. Lond. A **145**, 235 (1934).

¹⁶ MARIN, P., G.R. BISHOP and H. HALBAN: Proc. Phys. Soc. Lond. A **66**, 608 (1953).

¹⁷ KRAUSE, I.Y.: Diss. Göttingen 1957.

Andererseits dürften die Größen, die zur Ermittlung des Werts $z_L = 22,8$ herangezogen wurden, zuverlässig bekannt sein, so daß der hiermit sich ergebenden Mittleren Fluoreszenzausbeute

$$f_L = 0,32 \pm 0,02$$

mehr Gewicht beizumessen ist. Hierfür sprechen auch die Messungen von LAY¹, welcher f_L durch äußere Fluoreszenzanregung gemessen hat (Tabelle 2). Die Größe f_L für Tl nämlich, die sich wie hier aus L -Konversion beim radioaktiven Zerfall ergibt, sollte kleiner sein als der Laysche Wert; denn hierbei ist, trotz der Coster-Kronig-Übergänge (Tabelle 1) die L_{III} -Schale relativ weniger (z'_{III}) und die L_I -Schale relativ

Tabelle 2. Die Mittlere Fluoreszenzausbeute f_L der L -Schale für Tl und Bi

Alle Werte, ausgenommen diejenigen von FINK und LAY, wurden aus dem $\text{Th}(\text{B}-\text{C}-\text{C}')$ -Zerfall ermittelt.

	BURDE u. a. ⁵	RISCH ⁶	vorl. Arbeit	KINSEY ⁴	vorl. Arbeit	FINK ³	LAY ¹
	mit Hilfe der Tabelle 1 ermittelt						
Tl	$0,50 \pm 0,02$	$0,48 \pm 0,03$	$0,46 \pm 0,03$	0,36	$0,32 \pm 0,02$		0,39
Bi	$0,51 \pm 0,03$		$0,40 \pm 0,03$	0,41		$0,38 \pm 0,02$	

mehr (z_I) angeregt, als es bei Fluoreszenzanregungen der Fall ist ($z_I:z_{II}:z_{III} = 1:2:3$) und L_{III} hat die größere Fluoreszenzausbeute. Auch der Kinseysche Wert $f_L = 0,36$ liegt tiefer als der Wert von LAY.

b) **Z = 83.** Die Mittlere Fluoreszenzausbeute f_L für das Element Bi ergibt sich mit dem gemessenen Wert $n_{L, \text{Th}(\text{B}-\text{C})}/n_\alpha = 0,118$ und $z_L = 29,7$ (Tabelle 1) zu

$$f_L = 0,40 \pm 0,03.$$

Dieses Resultat weicht ab von der Mittleren Fluoreszenzausbeute, die sich aus der von BURDE u. a. für das gleiche Element bestimmten Mittleren Auger-Ausbeute ermitteln läßt. Andererseits ist der hier erhaltene Wert etwa gleich dem von KINSEY (Tabelle 2).

Die in diesem Fall bestehende Übereinstimmung mit dem Layschen Ergebnis (Tabelle 2) ist zu erwarten, da wegen der anderen Konversionsverhältnisse nahezu gleiche Verteilung der Ionisationen in der L -Schale auftritt, wie sie auch bei Anregung durch Röntgenstrahlen bekannt ist ($z_I:z'_{II}:z'_{III} \approx 1:2:3$).

Der von FINK³ aus dem RaD-Zerfall bestimmte Wert von f_L für Bi (Tabelle 2) sollte prinzipiell kleiner sein als der hier bestimmte. Die Ionisationen in der L -Schale beim RaD-Zerfall erfolgen wie beim ThC-Zerfall, durch L -Konversion (in beiden Fällen Konversion magnetischer Dipolstrahlung, etwa gleiche Energie und Kernladungszahl), so daß für die Verteilung der Ionisationen auf die Unterschalen die Werte für

$Z=81$ der Tabelle 1 als Richtlinie dienen können. Infolge der bevorzugten L_I -Anregung ist trotz der Coster-Kronig-Übergänge ein kleinerer Wert als der hier bestimmte für f_L aus dem RaD-Zerfall zu erwarten (Tabelle 1).

In Fig. 4 sind in graphischer Darstellung die meisten bisher gemessenen Mittleren L -Fluoreszenzausbeuten in Abhängigkeit von der Kernladungszahl aufgetragen. Die Darstellung enthält die von LAY

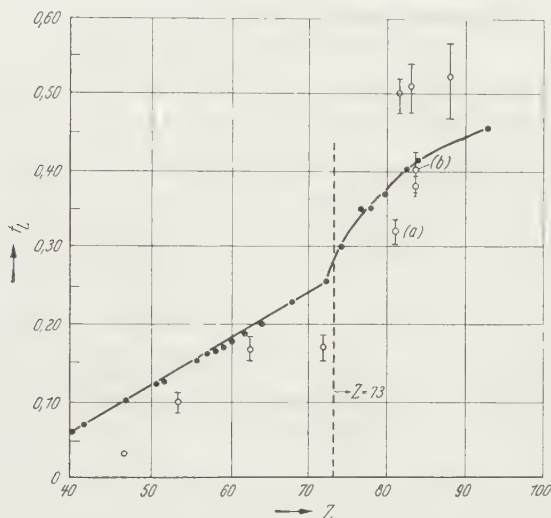


Fig. 4. Die Mittleren L -Fluoreszenzausbeuten f_L in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z . Volle Punkte: Meßergebnisse von LAY mit Röntgenstrahlanregung. Die übrigen Meßwerte wurden aus dem radioaktiven Zerfall erhalten (FINK³). a Thallium, b Wismut aus vorliegender Arbeit. Für Z größer $Z=73$ finden Coster-Kronig-Übergänge vor allem von der L_I in die L_{III} -Schale statt

durch Anregung mit Röntgenstrahlen ermittelten Mittleren Fluoreszenzausbeuten (volle Punkte) und ebenfalls solche, die von verschiedenen Autoren (s. FINK³) aus dem radioaktiven Zerfall erhalten wurden. Die in vorliegender Arbeit bestimmten Werte sind als a) und b) eingezeichnet.

5. Die partiellen Fluoreszenzausbeuten von Tl

Die beim ThC-Zerfall erhaltenen L -Röntgenspektren (Fig. 1) ergeben für die Gruppen der L_{α^-} , L_{β^-} , L_{γ^-} -Linien ein gegenseitiges Intensitätsverhältnis von 1,0:1,0:0,27. Aus diesem Verhältnis läßt sich ebenfalls die von KINSEY⁴ gemachte Aussage gewinnen, daß beim ThC-Zerfall die L -Strahlungsintensität, die auf Ionisationen in der L_{III} -Schale hin entsteht, gleich der Intensität der Strahlung ist, die die L_I - und L_{II^-} -Ionisationen zusammen verursachen. Die $L_{\beta_2^-}$ -Linie der L_{β^-} -Gruppe, die ebenfalls ein Übergang zur L_{III} -Schale ist, wurde mit 13% der Intensität der L_{α^-} -Gruppe berücksichtigt (KINSEY⁴).

Zur Ermittlung der Fluoreszenzausbeute einer der L -Unterschalen wird die Strahlungsintensität, die infolge der Ionisationen dieser Unterschale entsteht, und die Zahl der Ionisationen benötigt.

Die Intensität an L -Strahlung, die auf Grund von L_{III} -Ionisationen des Tl-Atoms emittiert wird, läßt sich aus den Messungen mit ThC angeben; diese ist die Intensität der L_{α} -Liniengruppe, vermehrt um die Intensität der L_{β_2} -Linie. Die L_{α} -Intensität ergab sich aus den Messungen (pro ThC-Zerfall):

$$(n_{L, \text{ThC-C''}}/n_{\alpha})_{L_{\alpha}} = 0,036.$$

Für die Bestimmung der Zahl der Ionisationen in der L_{III} -Schale z'_{III} wird die Verteilung der Gesamtionisation auf die Unterschalen gemäß Tabelle 1 angenommen, aber für $z_L = 22,8$ gesetzt. Hieraus ergibt sich, bezogen auf den ThC-Zerfall, nach den Coster-Kronig-Übergängen $z'_{III} = 0,1213$. Es folgt dann für die L_{III} -Schale, unter Berücksichtigung der L_{β_2} -Linie:

$$f_{L_{III}} = \frac{(n_{L, \text{ThC-C''}}/n_{\alpha})_{L_{\alpha}}(1 + 0,13)}{z'_{III}} = \frac{0,040}{0,1213} = 0,33 \pm 0,02.$$

Direkte Messungen des $f_{L_{III}}$ waren bisher nicht bekannt. Aus den von KÜSTNER und ARENDS¹⁸ und STEPHENSON¹⁹ zusammengestellten Ergebnissen bei vielen Kernladungszahlen kann man für Tl $f_L = 0,32$ interpolieren.

Die Fluoreszenzausbeuten für die L_I - und L_{II} -Schale lassen sich aus den hier ausgeführten Messungen nur unsicher bestimmen, weil die benötigten relativen Linienintensitäten, die die L_{β^-} - und L_{γ^-} -Gruppe bilden, nicht vollständig und genau genug für die betrachteten Elemente bekannt sind.

Herrn Prof. Dr. A. FLAMMERSFELD spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die Unterstützung meinen Dank aus. Ebenfalls danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft für die bereitgestellten Mittel.

¹⁸ KÜSTNER, H., u. E. ARENDS: Ann. Phys. **22**, 443 (1935).

¹⁹ STEPHENSON, R. J.: Phys. Rev. **51**, 637 (1937).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität für Technische Wissenschaften,
Budapest

Über die Bindung des N_2 -Moleküls im Rahmen der statistischen Theorie

Von

P. GOMBÁS

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 18. Juni 1958)

Es wird gezeigt, daß man im Rahmen der statistischen Theorie des Atoms bei Berücksichtigung der Weizsäckerschen Korrektur in der Wechselwirkungsenergie der Atome für homöopolare Moleküle eine Bindung erwarten kann. Vorläufige Berechnungen für das N_2 -Molekül führen beim empirischen Kernabstand zu einer Bindungsenergie von 20 eV.

Die auf Grund des Thomas-Fermi-Diracschen Modells durchgeführten Energieberechnungen des N_2 -Moleküls von SHELDON¹ zeigen, daß in dieser Näherung eine Bindung des Moleküls nicht zustande kommt. Für die Thomas-Fermische Näherung, in der der Elektronenaustausch vernachlässigt wird, ist dies natürlich noch weniger der Fall. Es ist von Interesse zu untersuchen, wie sich die Bindungsverhältnisse bei Hinzunahme der Weizsäckerschen Korrektur gestalten. Berechnungen von KOŁOS² weisen darauf hin, daß durch die Weizsäckersche Korrektur möglicherweise eine Bindung zustande kommen kann; eine bestimmte Aussage zu machen war für KOŁOS nicht möglich, da wegen mathematischer Schwierigkeiten die Energie des Moleküls nicht genügend genau festgestellt werden konnte. Wir umgehen hier diese Schwierigkeit, indem wir die Wechselwirkungsenergie direkt berechnen, während bei KOŁOS die Gesamtenergie des Moleküls berechnet und mit der Energie der freien Atome verglichen wurde, was eine bedeutend größere Genauigkeit erfordert. Falls die Wechselwirkungsenergie der beiden N-Atome im N_2 -Molekül negativ ist, so liegt die Energie des N_2 -Moleküls tiefer als die Summe der Energien der beiden freien N-Atome und es besteht eine Bindung.

Wir haben die Berechnungen für den empirischen Kernabstand des N_2 -Moleküls durchgeführt und die Elektronendichte ρ des Moleküls in erster Näherung als eine einfache Superposition der Elektronendichten ρ_1 und ρ_2 der beiden freien Atome angesetzt. Wenn man mit diesem

¹ SHELDON, J. W.: Phys. Rev. **99**, 1291 (1955).

² KOŁOS, W.: Acta phys. Hung. **6**, 133 (1956). — Phys. Rev. **102**, 1052 (1956). — Bull. Acad. Pol. Sci., Cl. III **4**, 147 (1956).

groben Ansatz eine negative Wechselwirkungsenergie erhält, so besteht eine Bindung, da sich die Wechselwirkungsenergie bei einem genaueren Ansatz für die Elektronendichte des Moleküls nur vertiefen, d.h. die Bindungsenergie nur vergrößern kann.

Uns interessiert hier in erster Linie der Beitrag der Weizsäckerschen Korrektur zur Bindungsenergie, d.h. die Differenz, die man erhält, wenn man aus der Weizsäckerschen Energie des Moleküls die der freien Atome abzieht. In unserer Näherung gestaltet sich diese Differenz folgendermaßen

$$u_i = \kappa_i \int \frac{(\text{grad}(\varrho_1 + \varrho_2))^2}{\varrho_1 + \varrho_2} dv - \kappa_i \int \frac{(\text{grad} \varrho_1)^2}{\varrho_1} dv - \kappa_i \int \frac{(\text{grad} \varrho_2)^2}{\varrho_2} dv \quad (1)$$

mit

$$\kappa_i = \frac{1}{8} e^2 a_0, \quad (2)$$

wo e die positive Elementarladung und a_0 den ersten Bohrschen Wasserstoffradius bezeichnet; dv ist das Volumenelement, die Integration ist auf den ganzen Raum auszudehnen. Die Energieänderung u_i zerfällt in die folgenden drei Anteile

$$u_i^{(1)} = \kappa_i \int \frac{(\text{grad} \varrho_1)^2}{\varrho_1 + \varrho_2} dv - \kappa_i \int \frac{(\text{grad} \varrho_1)^2}{\varrho_1} dv, \quad (3)$$

$$u_i^{(2)} = \kappa_i \int \frac{(\text{grad} \varrho_2)^2}{\varrho_1 + \varrho_2} dv - \kappa_i \int \frac{(\text{grad} \varrho_2)^2}{\varrho_2} dv, \quad (4)$$

$$u_i^{(1,2)} = 2\kappa_i \int \frac{(\text{grad} \varrho_1, \text{grad} \varrho_2)}{\varrho_1 + \varrho_2} dv. \quad (5)$$

Da ϱ_1 und ϱ_2 kugelsymmetrisch sind, ist $\text{grad} \varrho_i = \partial \varrho_i / \partial r_i$ ($i=1, 2$), wo r_i die Entfernung vom Kern i bezeichnet.

Wie aus den Ausdrücken (3) und (4) zu sehen ist, sind die Energieanteile $u_i^{(1)}$ und $u_i^{(2)}$ negativ; da weiterhin das Molekül aus gleichen Atomen aufgebaut ist, folgt, daß

$$u_i^{(1)} = u_i^{(2)} \quad (6)$$

ist.

Den Energieanteil $u_i^{(1,2)}$ kann man folgendermaßen schreiben

$$u_i^{(1,2)} = 2\kappa_i \int \frac{|\text{grad} \varrho_1| \cdot |\text{grad} \varrho_2|}{\varrho_1 + \varrho_2} \cos \vartheta dv, \quad (7)$$

wo ϑ den durch die beiden Vektoren $\text{grad} \varrho_1$ und $\text{grad} \varrho_2$ eingeschlossenen Winkel bezeichnet. Die Richtung der Vektoren $\text{grad} \varrho_1$ und $\text{grad} \varrho_2$ in einem beliebigen Punkt P ist mit $-\mathbf{r}_1$, bzw. $-\mathbf{r}_2$ identisch, wo \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 die vom Kern 1, bzw. 2 zum Punkt P gezogenen Ortsvektoren bezeichnen. $\cos \vartheta$ ist daher in einer Kugel, deren Zentrum auf der Kernverbindungsline im Halbierungspunkt des Kernabstandes liegt, und deren Radius mit dem halben Kernabstand gleich ist, negativ; man vgl. hierzu

Fig. 1. Es liefert daher der von dieser Kugelfläche umschlossene Raumteil zum Integral in (7) einen negativen Beitrag. In dem außerhalb dieser Kugel liegenden Raum ist $\cos \vartheta$ überall positiv; diese Gebiete liefern also zum Integral in (7) einen positiven Beitrag.

Wir haben vorläufige Berechnungen für das N_2 -Molekül beim empirischen Wert des Kernabstandes $\delta = 1,096 \text{ \AA} = 2,072 a_0$ durchgeführt. Die Elektronendichte der beiden freien N-Atome, aus denen wir das N_2 -Molekül aufbauten, haben wir mit Hilfe des Variationsverfahrens näherungsweise festgestellt. Wir machten für ϱ_i den Variationsansatz

$$\varrho_i = A e^{-\lambda r_i} \quad (i = 1, 2), \quad (8)$$

wo A einen Normierungsfaktor und λ einen Variationsparameter bezeichnet; r_i ist die Entfernung vom Kern i . Der Variationsparameter λ wurde aus der Minimumsforderung der Energie bestimmt. Die Energie des N-Atoms haben wir aus der Fermischen kinetischen Energie der Elektronen, der Weizsäckerschen Energie, der potentiellen Energie und der Austauschenergie der Elektronen zusammengesetzt. Für λ ergibt sich der Wert $\lambda = 3,350/a_0$.

Die Wechselwirkungsenergie der beiden N-Atome ohne Berücksichtigung der Austauschkorrektur und der Weizsäckerschen Korrektur haben wir mit Hilfe eines vom Verfasser in einer früheren Arbeit³ entwickelten Verfahrens abgeschätzt. Dieses Verfahren gibt für $\delta > 4a_0$ eine gute Näherung, kann aber besonders bei kleiner Ausdehnung der Elektronenwolken — wie es hier der Fall ist — auch noch für bedeutend kleinere Kernabstände angewendet werden. Mit diesem Verfahren erhält man ohne der Austauschkorrektur und ohne der Weizsäckerschen Korrektur für die Wechselwirkungsenergie der beiden N-Atome beim empirischen Kernabstand

$$u_s = 0,89 \frac{e^2}{a_0}. \quad (9)$$

Der aus der Austauschkorrektur resultierende Anteil der Wechselwirkungsenergie gestaltet sich folgendermaßen⁴

$$u_a = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2 \int [(\varrho_1 + \varrho_2)^{4/3} - \varrho_1^{4/3} - \varrho_2^{4/3}] dv. \quad (10)$$

³ GOMBÁS, P.: Z. Physik **93**, 378 (1935).

⁴ Man vgl. hierzu z.B. GOMBÁS, P.: Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 146. Wien: Springer 1949.

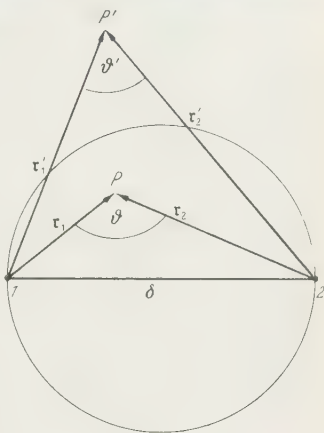


Fig. 1. Aufteilung des Raumes zur Berechnung des Integrals in (7)

Durch numerische Auswertung des Integrals findet man beim empirischen Kernabstand

$$u_a = -0,20 \frac{e^2}{a_0}. \quad (11)$$

Wenn man u_s mit dieser Energie ergänzt, so erhält man für die Wechselwirkungsenergie der beiden N-Atome $u_s + u_a = 0,69 e^2/a_0$. Aus dem positiven Vorzeichen dieser Energie folgt, daß beim empirischen Kernabstand ohne der Weizsäckerschen Energiekorrektur auch bei Berücksichtigung der Austauschenergie keine Bindung zustande kommt.

Diese Wechselwirkungsenergie hat man nun noch mit der aus der Weizsäckerschen Energiekorrektur resultierenden Wechselwirkungsenergie u_i zu ergänzen. Für diese findet man beim empirischen Kernabstand durch numerische Auswertung der Integrale in (3), (4) und (7) den Wert

$$u_i = -1,42 \frac{e^2}{a_0}, \quad (12)$$

der sich aus den folgenden Gliedern zusammensetzt $u_i^{(1)} = u_i^{(2)} = -0,65 e^2/a_0$ und $u_i^{(1,2)} = -0,12 e^2/a_0$. Der Weizsäckersche Anteil der Wechselwirkungsenergie ist also negativ, d.h. daß aus diesem Anteil eine Bindungsenergie und zwar — wie zu sehen ist — eine Bindungsenergie von bedeutendem Betrag resultiert.

Die gesamte Wechselwirkungsenergie wird also

$$U = u_s + u_a + u_i = -0,73 \frac{e^2}{a_0} = -20 \text{ eV}. \quad (13)$$

Die Wechselwirkungsenergie der beiden N-Atome im Molekül ist also negativ, was bedeutet, daß die Energie des Moleküls schon bei einer einfachen Superposition der Elektronenwolken der beiden freien N-Atome tiefer ist als die Summe der Energien der beiden freien N-Atome. Diese Näherungsrechnung führt also zu dem Resultat, daß bei Berücksichtigung der Weizsäckerschen Korrektur das N_2 -Molekül stabil ist, während ohne dieser Korrektur die Wechselwirkungsenergie positiv wird, also eine Bindung nicht zustande kommt.

Den Betrag von U können wir mit dem empirischen Wert⁵ der Bindungsenergie

$$D = 9,762 \text{ eV} \quad (14)$$

vergleichen, woraus sich ergibt, daß unser Resultat um mehr als 100% zu groß ist. Eine bessere Übereinstimmung ist aber wohl auch nicht zu erwarten, da es sich bei unseren Berechnungen nur um eine grobe Näherung handelt. Erstens haben wir nämlich die Elektronendichte der freien

⁵ GAYDON, A. G.: *Dissociation Energies*, 2. Aufl., S. 152f. u. 228. London: Chapman & Hall 1953.

N-Atome nicht exakt sondern mit einem Variationsverfahren festgestellt, das für die Elektronendichte nur eine erste Näherung gibt, zweitens wurde die Elektronendichte des Moleküls als eine einfache Superposition der Elektronendichten der freien Atome angesetzt und drittens erfolgte die Berechnung von u , mit einem Näherungsverfahren. Uns kam es hier in erster Linie darauf an zu zeigen, daß man mit Berücksichtigung der Weizsäckerschen Korrektur eine Bindung erhält, die aller Wahrscheinlichkeit nach auch von einer exakten Berechnung bestätigt werden wird, wenn sich auch der Betrag der Bindungsenergie ändern wird. Zur Feststellung des genauen Wertes der Bindungsenergie sind im hiesigen Institut Berechnungen im Gange, die sich allerdings sehr weitläufig gestalten und deren Resultate in einer späteren Arbeit veröffentlicht werden*.

Daß bei Berücksichtigung der Weizsäckerschen Korrektur zwischen statistischen Atomen eine Bindung entsteht, haben wir auf Grund einer demnächst in der *Acta Physica Hungarica* erscheinenden Arbeit des Verfassers erwartet, in der gezeigt wird, daß sich statistische Atome in einem Gitter von hoher Symmetrie binden, wenn man in der gegenseitigen Wechselwirkung der Atome die Weizsäckersche Korrektur berücksichtigt.

Abschließend sei hervorgehoben, daß die weiter oben gegebene Behandlung eines homöopolaren Moleküls eine rein statistische ist, da alle Elektronen auf dieselbe Weise statistisch behandelt werden. Unser Ziel war zu zeigen, daß für homöopolare Moleküle, insbesondere für das N_2 -Molekül, schon bei dieser Behandlungsweise eine Bindung zu erwarten ist. Es sei hier kurz erwähnt, daß neben dieser noch eine andere Behandlungsweise existiert, bei welcher man die Rumpfelektronen statistisch und die Valenzelektronen wellenmechanisch behandelt. Diese Behandlungsweise, die der Natur des Problems besser angepaßt ist, führt immer zu einer Bindung.

* Die bisher erhaltenen Resultate dieser Berechnungen bestätigen die Erwartungen der vorliegenden Arbeit; sie führen beim empirischen Kernabstand zu einer Bindungsenergie von etwa 7 eV.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Stockholm

Über die Indiumdeutrid- und -hydridbanden und deren Hyperfeinstruktur

Von

HINREK NEUHAUS

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 7. Juni 1958)

Es sind erstmalig im sichtbaren Gebiet 13 InD-Banden, verteilt zwischen drei Bandensystemen, aufgenommen und analysiert worden. Die Banden, insbesondere diejenigen des $^1\Pi - X^1\Sigma^+$ -Überganges sind sowohl gestört (Vorhandensein von überzähligen Linien) als auch prädissoziiert (Diffusität mancher Linien). Als störender Zustand im Fall $^1\Pi$ wird $^3\Pi_2$ vorausgesetzt. Die kernmagnetische Hyperfeinstruktur (Hfs), die nur bei den ersten Linien der $(0-0)$, $^3\Pi_1 - X^1\Sigma^+$ -Bande beobachtet worden ist, ist der Hfs der entsprechenden InH-Bande sehr ähnlich. Die Kopplungskonstante $A = 0,028 \text{ cm}^{-1}$ ist graphisch berechnet worden. Eine ausführliche Diskussion der gefundenen Ergebnisse wird in einer folgenden Untersuchung erscheinen.

Experimentelles

Im Anschluß an eine kürzlich veröffentlichte Arbeit¹ über die Hyperfeinstruktur (Hfs) der Indiumhydrid-Banden werden hier die Untersuchungsergebnisse des Bandenspektrums des Indiumdeutrids und dessen Hfs im Vergleich mit denjenigen der Indiumhydrid-Banden bekanntgegeben.

Bei der Untersuchung des InD wurde die gleiche Apparatur wie bei derjenigen des InH verwandt. Auch die Erzeugung des InD geschah in der gleichen Weise wie des InH, d. h. in einem, Indiummetall und Deuterium enthaltenden, auf 1200°C erhitzten Absorptionsrohr. Das Deuteriumgas wurde aus schwerem Wasser unter 1 Atm Druck durch Elektrolyse hergestellt. Das Rohr wurde in mäßigen Zeitabständen leer gepumpt und wieder mit frischem Deuterium gefüllt. Trotzdem konnte es nicht immer verhindert werden, daß das InD-Spektrum mit ziemlich starken InH-Linien vermischt wurde.

Wie aus den Aufnahmen einiger Banden (Fig. 1 und 3) der Spektren des InD und InH ersichtlich ist, sind die periodisch wiederkommenden, in konstantem Abstand (etwa $0,9634 \text{ cm}^{-1}$ bei 5900 Å) liegenden Interferenzstreifen, von einem Fabry-Perot-Interferometer (Plattenabstand etwa 5 mm) erzeugt, für eine genaue Interpolation der unbekannten

¹ NEUHAUS, H.: Z. Physik **150**, 4 (1958).

Wellenzahlen der Bandenlinien aufgenommen. Der Interferenzstreifenabstand wurde nach zwei feinen Fe- bzw. Ne-Linien, von einer Hohlkathode emittiert, kalibriert.

Die vielen Gitterordnungen, die sich sonst überlagert hätten, sind in vertikaler Richtung getrennt worden. Diese Trennung der Ordnungen wurde mittelst eines großen Glasprismas², welches in den parallelen Strahlengang zwischen der Linse ($f = 3,6$ m) und dem Immersionsgitter gestellt war, erreicht.

Das Interferometer-Verfahren ist von Herrn Professor E. HULTHÉN vorgeschlagen und in letzter Zeit von ihm² und seinen Mitarbeitern auf hohe Genauigkeit weiterentwickelt worden.

Das Spektrum wurde im Gebiet zwischen 4500 und 6500 Å untersucht. Die Übersichtsaufnahmen mit dem Immersionsgitter sind bei 30° Blaze (Dispersion 1,9 mm/Å bei 4500 Å und 1,4 mm/Å bei 6000 Å) und die Detailuntersuchungen der Banden mit maximaler Auflösung bei 60° Blaze (Dispersion 5,7 mm/Å bei 4500 Å und 3,8 mm/Å bei 6000 Å) gemacht worden. Die Belichtungszeit variierte zwischen 10 bis 30 min bei Anwendung von Ilford Thin Film Half Tone-Platten.

Bandenanalyse

Die spektroskopische Analyse des Absorptionsspektrums des Indiumdeutrids umfaßt 13 Banden, verteilt zwischen drei Bandensystemen. Da die Spektren des InD und InH in ihrem allgemeinen Bau sehr ähnlich sind, kann ohne weiteres angenommen werden, daß diese drei InD-Systeme den $^1\Pi - X^1\Sigma^+$, $^3\Pi_1 - X^1\Sigma^+$ und $^3\Pi_0 - X^1\Sigma^+$ -Systemen des InH entsprechen.

Die Banden des $^1\Pi - X^1\Sigma^+$ -Überganges sind durch eine sehr starke Absorption (bereits bei 900 °C) und durch die extreme Kürze der einzelnen Zweige charakterisiert. Leider wurde das Spektrum des InD nicht in Emission aufgenommen, so daß es unbekannt ist, ob das $^1\Pi - X^1\Sigma^+$ -System nur in Absorption hervortritt oder nicht. GRUNDSTRÖM³, der die InH-Banden in Emission untersuchte, hat jedenfalls keine Banden

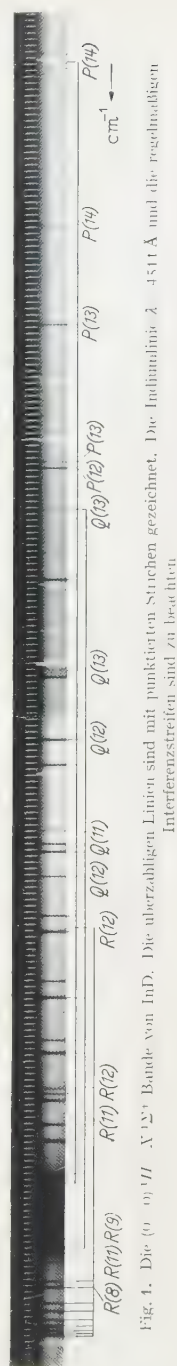


Fig. 4. Die (0-1) $^1\Pi - X^1\Sigma^+$ Bande von InD. Die überzahligen Linien sind mit punktierten Strichen gezeichnet. Die Indiumlinien $\lambda = 4511$ Å und die regelmäßigen Interferenzstreifen sind zu beschriftet.

² HULTHÉN, E., N. T. JOHANSSON u. U. PILSÄTER: Ark. Fysik **14**, 31 (1958).

³ GRUNDSTRÖM, B.: Z. Physik **113**, 721 (1939).

im blauen Gebiet gefunden. Sämtliche InD-Banden des ${}^1\Pi - X{}^1\Sigma^+$ -Systems bestehen aus einfachen Q-, R- und P-Zweigen. Das Aufhören

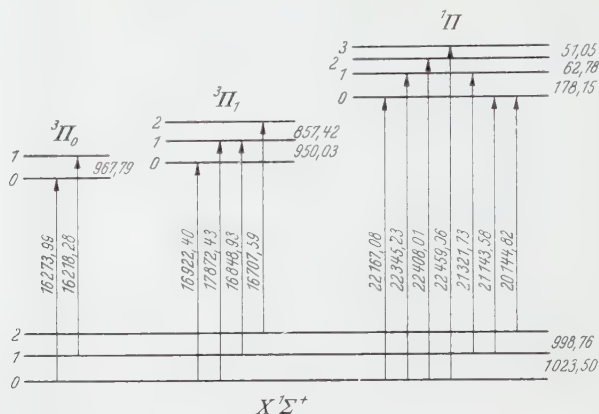


Fig. 2. Die Kernschwingungsniveaus des Grundzustandes $X{}^1\Sigma^+$ und der angeregten Zustände ${}^1\Pi$, ${}^3\Pi_0$ und ${}^3\Pi_1$ des Indiumdeutrids

der Rotationsniveaus in den vier Kernschwingungszuständen $v = 0, 1, 2$ und 3 ist nicht mit einer Verbreiterung der Niveaus verknüpft.

Daß diese Banden stark gestört sind, wie es bei InH tatsächlich der Fall war, wird in der Unmöglichkeit, die Kernschwingungsniveaus und die Konstante B_v durch die üblichen Serienausdrücke zuverlässig zu berechnen, ersichtlich. Ähnliches gilt ebenfalls für die formelmäßige Darstellung von Rotationstermwerten für die J -Werte größer als 3 oder 4.

Auch durch das Vorhandensein von überzähligen Rotationsniveaus in ${}^1\Pi$ äußert sich die Wirkung eines störenden Zustandes. Eine

Tabelle 1. ${}^1\Pi - X{}^1\Sigma^+$

J	Q(J)	R(J)	P(J)	Q(J)	R(J)	P(J)
	$\sigma(3,0) = 22459,06$			$\sigma(2,0) = 22408,01$		
0		22460,55 ^c			22410,40	
1	22455,55	58,51		22405,40	09,31	
2	48,52	52,87	22445,56	399,34	05,10	22395,44
3	37,81	43,42	33,58	90,08	397,66	84,35
4	23,39	30,17	17,91	77,68	86,93	70,16
5	05,10	12,73	398,53	61,94	72,73	52,77
6	382,43	390,51	75,28	42,72	54,83	32,06
7	54,83		47,92	19,77	32,95	07,90
8			15,76	292,87	06,80	280,07
9				61,55	275,61	48,29
10				25,21		12,28
11						ü

Tabelle 1 (Fortsetzung)

J	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$
$\sigma(1,0) = 22\,345,23$			$\sigma(0,0) = 22\,167,08$			
0		22 347,42			22 171,27	
1	22 342,42	46,84		22 166,27	74,64	
2	36,83	43,34	22 332,46	64,66	77,20	22 156,30
3	28,32	36,83	21,86	ü	78,87	49,65
4	16,87	27,30	08,39	ü	79,64	42,24
5	02,32	14,52	291,96	54,65	79,47	33,94
6	284,53	298,38	72,42	49,49	78,24	24,76
7	63,37	78,63	49,71	43,29	75,87	14,63
8	38,68	55,15	23,65	35,93	72,19	03,49
9	10,24	27,75	193,97	27,30	66,93	22 091,20
10	177,87	196,29	ü	17,10	ü	77,66
11	41,48	ü	23,32	04,65	47,01	62,49
12	01,37	122,64	22 082,04	22 087,30	16,45	45,20
13	22 058,20		37,07	51,71		23,00
14			21 988,89			21 982,71
$\sigma(0,1) = 21\,143,58$			$\sigma(0,2) = 20\,144,82$			
0		21 147,81			20 148,98	
1	21 142,87	51,24		20 144,17	52,60	
2	41,31	53,98	21 133,07	42,99	55,55	20 134,18
3	39,29	55,97	26,79	41,14	57,82	28,63
4	36,38	57,15	19,75	38,63	59,3 ü	21,98
5	32,68	57,48	11,97	35,43	60,24	14,72
6	28,12	56,86	03,40	31,48	60,24	06,79
7	22,63	55,23	21 093,99	26,70	59,3 ü	20 098,05
8	16,09	52,35	83,66	20,98	57,23	88,51
9	08,37	48,01	72,29	14,17	53,79	78,09
10	21 099,19	41,67	59,78	05,97	48,35	66,56
11	87,91	30,27	45,80	20 095,79	38,16	53,68
12	71,77	21 101,01	29,73	80,88		38,79
13	37,54		08,84			19,21
14			20 970,10			
$\sigma(1,1) = 21\,321,73$			Nicht identifizierte Linien			
10	21 160,01			InH	InD	
11	24,70	21 144,38		22 271,18	22 485,01	
12	21 085,93	107,22	21 066,64	61,50	83,12	
13	44,05		22,96		74,53	
14			20 976,26		61,53	
					60,03	

Verbreiterung des Rotationsniveaus in Größe von $0,7\text{ cm}^{-1}$ kommt nur bei dem überzähligen Term $J=13$ zum Vorschein. Die Nullagen der vier Schwingungsniveaus des $^1\Pi$ -Zustandes sind eng zusammengedrängt, ein Umstand, welcher mit Rücksicht auf die kleinen B_v -Werte und die sehr großen D_v -Werte zu der Annahme berechtigt, daß der $^1\Pi$ -Zustand

mit sehr lockerer Bindung und einer flachen Potentialkurve existiert. Nicht alle InD- und InH-Linien im Gebiet 4500 Å lassen sich als Linien der bekannten Banden des ${}^1\Pi-X{}^1\Sigma^+$ -Überganges identifizieren. Eine

Tabelle 2. ${}^3\Pi_0-X{}^1\Sigma^+$

J	$R(J)$	$P(J)$	$R(J)$	$P(J)$
	$\sigma(0,0) = 16273,99$		$\sigma(1,1) = 16218,28$	
0	s		s	
1	16285,05	16269,06	s	16213,26
2	91,03	64,41	s	8,70
3	97,36	60,09	s	4,29
4	303,99	56,09	s	199,99
5	10,96	52,42	16252,06	96,01
6	18,24	49,11	58,37	92,15
7	25,79	46,12	64,94	88,58
8	33,72	43,50	71,63	85,21
9	41,94	41,13	78,50	82,04
10	50,45	39,20	85,56	79,07
11	59,23	37,56	92,77	76,31
12	68,31	36,24	300,13	73,75
13	77,65	35,24	7,63	71,37
14	87,26	34,53	15,26	69,16
15	97,16	34,14	22,97	67,15
16	407,26	34,14	30,79	65,28
17	17,60	34,32	38,66	63,59
18	28,21	34,86	46,70	61,99
19	39,01	35,69	54,73	60,57
20	50,02	36,80	62,79	59,24
21	61,21	38,14	70,84	57,98
22	72,60	39,77	78,96	56,86
23	84,06	41,59	86,95	55,85
24	95,82	43,70	94,92	54,83
25	507,60	45,97	402,83	53,86
26	19,58	48,63	10,63	52,88
27	31,59	51,35	18,23	51,90
28	43,70	54,30	25,69	50,88
29	55,85	57,40	32,98	49,74
30	68,03	60,60	39,98	48,56
31	80,20	64,02	46,69	47,26
32	92,37	67,48	53,04	s
33	604,47	71,05	59,09	.
34	16,48	74,68		.
35	28,40	s		.
36	40,19	.		.

Zusammenstellung solcher Linien ist in Tabelle 1 gemacht. Eine annehmbare Deutung für diese Linien würde sein, sie als rudimentäre (4-0) und (3-0) Banden des ${}^1\Pi-X{}^1\Sigma^+$ -Überganges von InD und InH anzusehen.

Das Abbrechen der Rotationsstruktur in den vier Schwingungsniveaus ist offenbar auf einen strahlungslosen Zerfall zurückzuführen. Um

den Verlauf dieser Erscheinung besser übersehen zu können, sind die Termwerte des $^1\Pi$ -Zustandes, bezogen auf das Potentialminimum von $X^1\Sigma^+$, in der Tabelle 6 zusammengestellt. Vorausgesetzt, daß die Dissoziationsgrenze für $^1\Pi$ sehr nahe dem höchsten stabilen Schwingungsniveau in $^1\Pi$ gelegen ist, erhält man aus der Tabelle 6 für die Dissoziationsgrenze wenigstens den Wert 22971 cm^{-1} . Der analoge Wert für InH ist 22952 cm^{-1} . Auch wenn die fragmentarischen Schwingungsübergänge (4—0) bzw. (3—0) von InD bzw. InH wirklich existieren,

Tabelle 3. Überzählige Linien des $^1\Pi-X^1\Sigma^+$ -Überganges von InH und InD

InH				InD			
J	$\nu(J)$	$R(J)$	$P(J)$	J	$\nu(J)$	$R(J)$	$P(J)$
3		ü		8		22 260,49	
4	22 129,12	22 143,06		9	22 215,67	32,79	
5	093,84	09,68	22 080,00	10	183,02	01,58	s, ü
6	50,75	068,19	35,05	11	47,01	168,28	22 128,34
7	1 999,42	22,0 d	1 982,25	12	08,52	41,2 d	087,35
8	43,0 d		21,25	13	076,5 d		44,27
9			856,0 d	14			07,6 d
				11		21 151,22	
				12	21 092,98	25,8 d	
				13	62,3 d		21 030,08
				14			20 994,7 d
				11		20 159,3 ü	
				12	20 102,07		
				13			20 040,48

erhöht sich die Dissoziationsgrenze um nur ungefähr 25 cm^{-1} , so daß, wie dem auch immer sei, das Abbrechen der Rotationsterme auf jeden Fall einige Zehner cm^{-1} höher als die Dissoziationsgrenze des $^1\Pi$ -Zustandes eintreffen wird. Hieraus folgt, daß zur Deutung dieses Effektes außer einem Übergang in einen instabilen Elektronenzustand auch die Kernrotation, d.h. das Modell der effektiven Potentialkurven $V(r) + T(r, J)$, berücksichtigt werden muß^{4,5}.

Auffallend ist auch die Massenabhängigkeit der Lagen der verschiedenen Dissoziation erleidenden Rotationsniveaus der beiden Isotopmoleküle. Bei InD liegt das höchste Niveau etwa 30 cm^{-1} höher als das höchste Niveau von InH. Die kleinere Stabilität von InH gegenüber derjenigen von InD ist gerade das, was nach KRONINGS Formel für die Berechnung der durchschnittlichen Lebensdauer bei dem Durchgang durch die Potentialschwellen folgt. Damit zusammenhängt gleichfalls, daß die Diffusität der InH-Linien mehr als doppelt so groß ist als in den InD-Banden.

⁴ HERZBERG, G.: Ergebn. exakt. Naturw. **10**, 207 (1931).

⁵ GRUNDSTRÖM, B.: Z. Physik **111**, 55 (1938).

Die Atomtermkombinationen ${}^2P_{1,3}^0$ von Indium und ${}^2S_{1/2}$ von Wasserstoff geben Anlaß zu den Singulett- und Triplett-Termen 1I , ${}^1\Sigma$, 3I und ${}^3\Sigma$. Durch die große Multiplettaufspaltung haben, wie auch experimentell bestätigt worden ist, die Multiplett-Terme 3I_0 , 3I_1 und 3I_2 zum Teil Eigenschaften von ${}^1\Sigma$, 1I und ${}^1\Delta$.

Nach KLEMAN⁶ kann vermutet werden, daß die Terme 3I_2 , ${}^3I_0^+$, 1I und ${}^3\Sigma$ in ${}^2P_{3/2}^0$ (In) + ${}^2S_{1/2}$ (H) dissoziiert werden, weshalb Voraussetzungen

Tabelle 4. ${}^3I_1 - X {}^1\Sigma^+$

J	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$
	$\sigma(0,0) = 16922,40$			$\sigma(1,1) = 16848,93$		
0		ü			s	
1	16922,75	16933,50		s	s	
2	23,53	39,57	16912,81	16849,67	16865,06	16839,47
3	24,61	45,95	8,53	50,37	70,85	35,00
4	26,05	52,77	4,62	51,29	76,85	ü
5	27,82	59,89	1,09	52,43	83,15	26,83
6	29,99	67,36	897,89	53,80	89,59	23,10
7	32,54	75,17	95,09	55,40	96,29	19,64
8	35,34	83,29	92,60	57,20	903,16	16,41
9	38,55	91,75	90,49	59,21	10,20	13,36
10	42,07	17000,52	88,74	61,44	17,45	10,58
11	45,95	9,55	87,34	63,86	24,94	8,00
12	50,12	18,99	86,28	66,47	32,54	5,62
13	54,63	28,66	85,55	69,28	40,38	3,48
14	59,44	38,61	85,17	72,28	48,38	1,54
15	64,55	48,85	85,17	75,49	ü	799,84
16	69,95	59,35	85,44	78,89	64,95	98,34
17	75,65	70,04	86,01	82,53	ü	97,09
18	81,60	81,04	86,90	86,50	82,79	96,09
19	87,82	92,20	88,10	90,94	92,56	95,47
20	94,29	103,59	89,59	95,16	17003,35	95,30
21	17000,98	15,24	91,34	99,45	15,21	95,80
22	7,91	27,02	93,38	903,30		97,39
23	15,03	38,96	95,66	6,81		800,17
24	22,34	51,02	98,17	9,74		
25	29,81	63,23	900,92			
26	37,43	75,52	3,89			
27	45,18		7,03			
28	53,03		10,29			
29	60,97		13,82			
30	68,95		17,45			
31	76,97		21,14			
32	84,86					
33	92,78					
34	17100,67					

⁶ KLEMAN, B.: Diss. Stockholm 1953.

Tabelle 4 (Fortsetzung)

J	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$
	$\sigma(1,0) = 17872,43$			$\sigma(2,2) = 16707,59$		
0		s		nicht identi-	s	
1	s	s		fizierte	s	
2	s	s	s	Q -Linien.	16722,13	s
3	s	s	17857,45	J -Numerie-	27,11	s
4	17873,78	17899,31	53,25	rung gilt	31,97	16688,63
5	74,38	905,10	48,79	nicht.	36,91	83,99
6	75,15	10,97	44,46	16708,90}	41,87	79,33
7	76,02	16,91	40,29		46,86	74,79
8	77,01	22,98	36,21	8,49	51,85	70,21
9	78,12	29,11	32,25	8,11	56,78	65,72
				7,54		
10	79,30	35,34	28,45	6,73	61,71	61,19
11	80,60	41,66	24,73	5,61	66,58	56,70
12	81,99	48,09	21,14	4,07	71,40	52,13
13	83,48	54,57	17,69	1,98	76,13	47,66
14	85,05	61,12	14,33	699,10	80,71	43,13
15	86,72	67,81	11,09	x 96,26	85,25	38,52
16	88,49	74,57	7,99	95,07	89,63	33,88
17	90,44	81,52	5,01	x 90,69	93,79	29,11
18	92,52	88,87	2,18	89,22	97,71	24,28
19		96,67	799,60	x 84,71	801,43	19,27
				x 78,06		
20			97,47	74,13	4,79	14,12
21			95,85	x 70,49		8,78
22				x 61,89		3,21

Diffuse Linien, mit $\Delta\sigma \sim 0,5-0,9 \text{ cm}^{-1}$, sind mit d bezeichnet. s bzw. ü bezeichnen die Linien, die wegen der schwachen Absorption bzw. Überlagerung von anderen Linien nicht oder nur ungenau gemessen werden konnten.

für die Störungen in dem 1I -Term vorliegen können. Wenn der den 1I -Term störende Term ein Σ -Term wäre, müßte nämlich dieses in einer beträchtlichen A -Aufspaltung zum Vorschein kommen, da in einem Term mit A größer als Null (hier 1I), nur die eine der beiden A -Komponenten von einem bestimmten Σ -Niveau gestört werden kann. Durch die sehr kleine A -Aufspaltung gibt die Gültigkeit der Beziehung $R(J) - Q(J) \simeq Q(J+1) - P(J+1)$ einen starken Rückhalt für die Vermutung, daß der störende Term ein Term mit 1A -Charakter, also 3I_2 , ist. Eine weitere Bestätigung für diese Annahme ergibt sich durch den Vergleich des Verlaufes der A -Aufspaltung der überzähligen Banden mit derjenigen der ordinären Banden. Man merkt sofort, daß die A -Aufspaltung der überzähligen Banden sehr schnell mit dem abnehmenden J -Wert kleiner wird und schon für $J=4(\text{InH})$ und $J=9(\text{InD})$ verschwindet. In dem $v=0$, 1I -Zustand ist $\gamma = 0,0012 \text{ cm}^{-1}$ für InD und $\gamma = 0,0047 \text{ cm}^{-1}$ für InH ($\Delta T_{dc} = \gamma J(J+1)$).

Die InH-Banden, mit $^1\Pi$ als oberer Zustand, sind in vorliegender Untersuchung von neuem einer eingehenden Analyse unterworfen worden. Es erwies sich, daß vier dieser Banden wie folgt aufhören:

(2-0)	(1-0)	(1-1)	(0-0)
$Q(5) = 22125,8d$	$Q(8) = 21933,4d$	$Q(7) = 20567,82$	$Q(9) = 21849,03$
$R(4) = 22176,7d$	$R(7) = 22012,2d$	$R(6) = 20635,04$	$R(8) = 21937,93$
$P(6) = 22068,7d$	$P(9) = 21846,7d$	$P(8) = 20492,35$	$P(10) = 21752,41$

Tabelle 5. Rotations- und Kernschwingungskonstanten von InD

	B_v	$D_v \cdot 10^{+3}$	ω_e	$\omega_e x_e$	Konstanten des Normalzustandes $X^1\Sigma^+$
$^1\Sigma^+, v=0$	2,498	0,058	1048	12,4	InD
1	2,446	0,028			$\alpha_e^i = 0,0532$
2	2,396	0,055			$\gamma_e^i = 0,0006$
$^3\Pi_0, v=0$	2,666	0,079	968	—	$B_e^i = 2,5257$
1	2,554	0,085			$r_e^i = 1,8436 \cdot 10^{-8}$
$^3\Pi_1, v=0$	2,680	0,082	1043	46,3	InH
1	2,565	0,093			$\alpha_e = 0,1450$
2	2,413	0,089			$\gamma_e = 0,0019$
$^1\Pi, v=0$	2,096	0,426	393	135	$B_e = 4,9969$
1	1,098	1,197			$r_e = 1,8454 \cdot 10^{-8}$
2	0,981	1,253			$q^2 = 0,5044$
3	0,751	1,578			$B_e^i/B_e = 0,5054$
					$(\omega_e^i/\omega_e)^2 = 0,5053$

Die in der vorläufigen Mitteilung¹ erwähnten diffusen und sehr verbreiterten InH-Linien sind hier teils als die letzten Linien der (1-0)-, (2-0)- und der überzähligen Banden eingeordnet (Tabelle 3). Es liegen insgesamt neun diffuse Linien vor, von denen sechs paarweise in drei Gruppen geteilt sind. Diese sechs (Linienbreite $\Delta\sigma = 1,5$ bis 2 cm^{-1}) werden als die $Q(8)$ -, $R(7)$ - und $P(9)$ -Linien der (1-0)- und der überzähligen Banden identifiziert. Es ist von Interesse zu bemerken, daß die Intensität jeder langwelligen Komponente bedeutend schwächer als diejenige der kurzwelligen ist. Aus den Lagen der diffusen Linien kann man schließen, daß die beiden Niveaus von $J=8$ sich auf derjenigen Seite der Störungskulmination befinden, welche den größeren J -Werten zugehören. Eine Folge der Intensitätsverteilung der diffusen Linien ist, daß das Niveau mit höherer Energie von $J=8$ hauptsächlich den Charakter von $^1\Pi$ bekommen hat und deswegen der Übergang zu diesem Niveau mit größerer Wahrscheinlichkeit als der Übergang zu dem Niveau mit geringerer Energie (d.h. zu $^3\Pi_2$) folgt.

Die drei letzten diffusen (2-0)-Linien haben eine Linienbreite von $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Daß diese Breite kleiner ist als die Breite der letzten (1-0)-

Tabelle 6. Termwerte des II -Zustandes von InD und InH , bezogen auf das Potentialminimum von $X^1\Sigma^+$

J	$v=0$		$v=1$		$v=2$		$v=3$		Überzählige Terme	
	T_d	T_c	T_d	T_c	T_d	T_c	T_d	T_c	T_d	T_c
0	22678,83	22683,02	22856,98	22859,17	22919,76	22922,15	22970,81	22972,30		
1	83,02	91,37	59,17	63,54	22,15	26,06	72,30	75,23		
2	91,38	—	63,58	70,04	31,82	31,80	75,26	79,53		
3	703,90	—	70,05	78,53	39,38	39,34	79,58	85,05		
4	20,58	—	78,57	88,94	48,60	48,56	85,14	91,72		
5	41,30	744,27	88,96	901,07	59,34	59,26	91,83	98,96		
6	66,08	66,03	901,14	901,07	71,36	71,21	99,35	3006,27		
7	94,78	94,73	14,93	14,81	84,39	84,16	3007,05			
8	827,30	827,22	30,07	29,97	98,10	97,65				
9	63,48	63,40	46,44	46,34	3011,70	3011,03				
10	903,01	902,92	63,84	63,69					22951,78	22951,77
11	45,27	45,17	82,10	82,00					68,89	68,84
12	87,52	87,35	3001,60	3001,42					87,40	87,53
13	3016,52	3016,23	22,72	22,72					3008,80	3008,57
0	22729,78		22871,49		22952,29				41,3d	41,0d
1	37,60	22737,58	75,33	22875,30	55,02	22954,97				
2	52,85	52,81	82,94	82,87	60,37	60,22				
3	75,59	75,55	94,18	94,09	68,08	67,75				
4	805,40	805,31	908,97	908,78	77,65	77,03				
5	41,77	41,65	27,16	26,93	88,0d	86,2d				
6	83,67	83,51	48,77	48,39					22940,40	22940,40
7	928,55	928,29	74,25	73,66					54,34	54,25
8	70,56	70,15	3000,1d	99,6d					70,13	70,04
9	3004,19	3003,26							87,48	87,34
									23010,1d	23009,2d

Linien ist auch eine Folge der genannten Kronigschen Theorie. Man beachte, daß die letzten Terme von $v' = 2$ etwas tiefer als die Terme von $v' = 1$ liegen (Tabelle 6).

Die Störung in der (0—0)-Bande äußert sich in plötzlicher Intensitätsabnahme der $Q(9)$ -, $R(8)$ - und $P(10)$ -Linien. Der Grund dafür, daß in den Bandenzügen $v'' = 1$ und 2 die analogen diffusen Linien, die bei der (1—0)-Bande beobachtet worden sind, nicht gefunden wurden, ist in der geringen Intensität dieser Banden zu suchen.

Auf Grund der früheren Auseinandersetzung betreffs der Dissoziationsgrenze ($= 22980 \text{ cm}^{-1}$) von $^1\Pi$ kann jetzt die Dissoziationsgrenze des Normalzustandes berechnet werden. Der Unterschied zwischen den Indium-Termen $^2P_2^0$ und $^2P_{\frac{1}{2}}^0$ ist 2210 cm^{-1} . Daraus läßt sich der Termwert 20770 cm^{-1} , bezogen auf das Potentialminimum von $X^1\Sigma^+$, für den $^2P_{\frac{1}{2}}^0(\text{In}) + ^2S_{\frac{1}{2}}(\text{H})$ -Term berechnen.

Der $^3\Pi_1$ -Zustand von InD besteht aus drei Kernschwingungsniveaus: $v' = 0, 1$ und 2. Eine starke Störung kommt in $v' = 2$ vor. Aus dem Störungsverlauf der (2—2)-Bande geht hervor, daß es sich hier um einen störenden Term von Σ -Charakter handeln muß, weil nur der Q -Zweig gestört ist. Nach der Klemanschen⁶ Terminologie könnte als störender Zustand am wahrscheinlichsten $^3\Pi_0$ in Frage kommen. Eigentlich ist zwischen zwei verschiedenen Serien in dem gestörten Q -Zweig zu unterscheiden. In der Tabelle 4 ist die überzählige Serie mit α bezeichnet. Da leider nur ein einziger Übergang (2—2) bekannt und außerdem noch die Beziehung $R(J) - Q(J) \simeq Q(J+1) - P(J+1)$ auch nicht annähernd mehr erfüllt ist, konnte die Numerierung der Q -Linien nicht durchgeführt werden. Eine unbekannte Anzahl erster Q -Linien zwischen $16708,62$ und $16708,90 \text{ cm}^{-1}$ sind so stark zusammengedrängt, daß sie nicht in Einzellinien aufgelöst werden konnten.

Die Hyperfeinstruktur der InH- und InD-Banden

Ein Studium der Hyperfeinstruktur der Bandenlinien bietet einige experimentelle Schwierigkeiten. Damit die Linien scharf werden sollen, muß der Druck von H_2 (resp. D_2) und die Ofentemperatur niedrig gehalten werden. Ferner ist ein langes Absorptionsrohr erforderlich, um genügende Absorption zu erhalten. Aus rein praktischen Gründen (Länge des Rohrofens) war es nicht möglich, die wirksame Absorptionsstrecke länger als $2 \times 60 \text{ cm}$ zu machen. Jedoch ließ sich eine geeignete Anpassung zwischen der Absorptionsstärke und der Auflösung durch Wahl von Temperatur und Wasserstoffdruck nur bei der starken (0—0) $^3\Pi_1 - X^1\Sigma^+$ -Bande erzielen, mit der Folge, daß die ersten Q -, R - und P -Linien der (1—0)- und (1—1)-Bande dieses Systems, wo ein Vorhandensein der Hfs ebenfalls zu erwarten ist, viel zu schwach hervortraten, um etwas sicheres über die Hfs sagen zu können.

Im Zusammenhang mit der Hfs der InH und InD-Banden sei noch auf eine interessante Tatsache hingewiesen. Ein Vergleich zwischen der Linienqualität der InH- und InD-Banden zeigt, daß die Linien der InD-Banden nicht so scharf wie diejenigen der InH-Banden sind, obwohl die Bedingungen (Druck, Temperatur usw.) in beiden Fällen die gleichen waren. Ein ähnliches Verhalten, also eine Diffusität der Deutridlinien, ist auch bei den BiD-Banden in Emission gefunden worden. Zur Deutung dieser Erscheinung liegt folgende Möglichkeit vor.

Zunächst sei bemerkt, daß man die Unschärfe der InD-Linien nicht auf eine Wirkung von Stoßdämpfung, verursacht durch Stöße zwischen Wasserstoff und InH oder zwischen Deuterium und InD, zurückführen kann, denn vorausgesetzt, daß nur Wasserstoff oder nur Deuterium als die den Strahlungsverlauf störenden Fremdgase berücksichtigt werden, würde theoretisch⁷ die Linienverbreiterung der InD-Banden im Gegensatz zu derjenigen der InH-Banden sogar etwas kleiner sein. Wie oben beschrieben, wurde das für die Bildung des InD-Moleküls erforderliche Deuteriumgas aus schwerem Wasser durch Elektrolyse hergestellt. Es war aber nicht zu vermeiden, daß das Deuteriumgas von dem gesättigten Dampf des schweren Wassers verunreinigt wurde und daß deswegen die Anwesenheit von D_2O -Dampf, DO oder O zur Erklärung der Verbreiterung in Betracht gezogen werden muß.

Infolge der Unschärfe der InD-Linien ist es leider nicht möglich gewesen, ebenso gute Meßresultate, wie bei den InH-Banden, für die Hyperfeinstruktur zu erhalten. Bei den $R(0)$ - und $P(2)$ -Linien der $(0-0)$, $^3I_1-X^1\Sigma^+$ -Bande, welche bei InH in drei etwa äquidistante Komponente aufgespalten sind, äußert sich der Effekt des magnetischen Kernmomentes bei InD in Form einer Verbreiterung dieser Linien. Für $Q(1)$ liegen die Verhältnisse etwas günstiger. Hier ist nur die kurzwellige Komponente ($M=+9/2$) des Triplets deutlich zu sehen, während die beiden langwelligen, eng beieinanderliegenden Komponenten

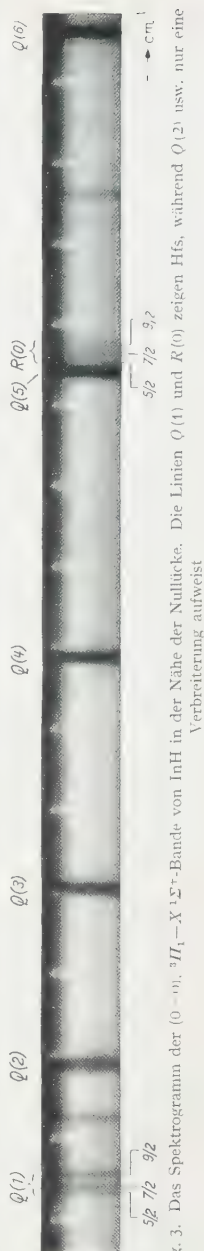


Fig. 3. Das Spektrogramm der $(0-0)$, $^3I_1-X^1\Sigma^+$ -Bande von InH in der Nähe der Nullücke. Die Linien $Q(1)$ und $R(0)$ zeigen Hfs, während $Q(2)$ usw. nur eine Verbreiterung aufweist

⁷ UNSÖLD, A.: Physik der Sternatmosphären, S. 153. Berlin: Springer 1938.

($M = +5/2$ und $+7/2$) nicht aufgelöst werden können; $Q(1)$ wird als Dublett beobachtet. Die Aufspaltung der genannten kurzwelligen Komponente kann wegen der Unschärfe auf ungefähr $0,1 \text{ cm}^{-1}$ geschätzt werden. Die Messungen der Linienbreiten sind mit einem Zeiss-Komparator ausgeführt worden und die Ergebnisse, statistisch bearbeitet, gehen aus Fig. 3 hervor. Da die Aufspaltung im $X^1\Sigma^+$ -Zustand verschwindend klein ist, gibt die Linienaufspaltung direkt die Term aufspaltung im 3II_1 -Zustand. In der früheren Arbeit¹ wurde gezeigt, daß unter Berücksichtigung des Kopplungsfalls a_β die magnetische Wechselwirkungsenergie gemäß der allgemeinen Gl. (1) bestimmt ist

$$\left. \begin{aligned} W &= hcA \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{J(J+1)} \\ \vec{F} &= \vec{J} + \vec{I}; \quad F = |J + M|; \quad M = I, \quad I-1, \quad I-2: \dots -I. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Diese Gleichung in der gegebenen Form besagt unter anderem, daß die Vektoren \vec{J} und \vec{I} fest miteinander gekoppelt sind und \vec{F} bilden, während der Kopplungscharakter zwischen den Vektoren \vec{A} , $\vec{\Sigma}$, \vec{Q} und \vec{J} hauptsächlich durch die Konstante A bestimmt ist.

In der vorangegangenen Arbeit¹ wurde die Vermutung ausgesprochen, daß im Fall $^3II_{0,1,2}$ bei InH eigentlich der Hundsche Fall c vorliegt; jedoch wird im folgenden die Gl. (1) unter den gemachten Voraussetzungen betreffs J , I und F auf die Linienbreiten in Abhängigkeit von J geprüft werden. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei beliebigen Hfs-Komponente 1 und 2 kann jetzt durch Einführung der magnetischen Quantenzahlen M_1 und M_2 des Indiumkerns aus Gl. (1) für verschiedene Rotationsniveaus J berechnet werden.

$$\Delta W = hcA \frac{M_1(M_1+1) - M_2(M_2+1) + 2J(M_1 - M_2)}{J(J+1)}. \quad (2)$$

Hieraus lassen sich die Ausdrücke für die Linienbreiten ableiten

$$\Delta W = hcA \frac{2(2I+1)}{J+1} \quad \text{für } J < I, \quad \text{Aufspaltung } 2J+1 \text{ Faltig} \quad (3)$$

$$\Delta W = hcA \frac{2I(2J+1)}{J(J+1)} \quad \text{für } J > I, \quad \text{Aufspaltung } 2I+1 \text{ Faltig.} \quad (4)$$

Eigentlich muß diesen Gleichungen noch ein etwas konstantes Glied hinzugefügt werden, um die Verbreiterung der Linien durch andere mitwirkende Ursachen (z.B. Druck und Temperatur) bei der Rechnung mitaufzunehmen. Da es in diesem Zusammenhang nur darauf ankommt, graphisch die Kopplungskonstante A aus der Neigung der Geraden zu bestimmen, kann von der konstanten Zusatzenergie abgesehen werden. Fig. 4 gibt ein übersichtliches Bild der Veränderung der Breite der verschiedenen J -Niveaus als eine Funktion von $\frac{2(2I+1)}{J+1}$ und $\frac{2I(2J+1)}{J(J+1)}$.

Diese Figur zeigt, daß die Breite der Niveaus (bzw. Bandenlinien) von $J=1$ bis 4 linear von $2(2I+1)/J+1$ abhängt, um sich für große J -Werte asymptotisch dem Wert $0,14 \text{ cm}^{-1}$ zu nähern. Der Anlaß für den asymptotischen Verlauf ist möglicherweise in der mit dem steigenden J -Wert zunehmenden Intensität der Linien in Verbindung mit einem Schwärzungseffekt des photographischen Materials zu suchen. Die gestrichelte Verlängerung des geraden Teiles der Kurve schneidet die Ordinate bei $0,50 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert bezeichnet offenbar die durch Druck und Temperatur bedingte, für alle J konstante Zusatzverbreiterung. Die Gerade, durch den Koordinatenursprung gezogen, stellt den Verlauf des

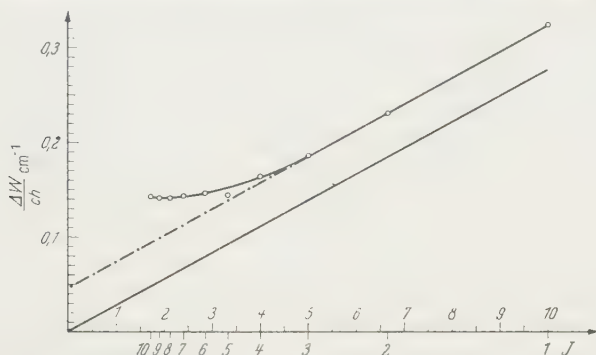


Fig. 4. Der Verlauf der Linienbreiten als eine Funktion von $2(2I+1)/J+1$ resp. $2I(2J+1)/J(J+1)$ der Q -, R - und P -Linien des InH und InD. Der Übergang $(0-0)$, $^3I_1-X^1\Sigma^+$

„reinen kernmagnetischen“ Verbreiterungseffekts dar. Die Neigung gibt $A=0,028 \text{ cm}^{-1}$. Für das erste Rotationsniveau, $J=1$, liefert Fig. 4 die „reine kernmagnetische“ Linienbreite in Größe von $0,28 \text{ cm}^{-1}$. Die direkte Komparatormessung dagegen ergibt bei InH für den Abstand zwischen der äußeren Komponente ($M=+9/2$ und $+5/2$) $0,20 \text{ cm}^{-1}$; demzufolge liegt eine Abweichung von $0,08 \text{ cm}^{-1}$ vor, die viel zu groß ist, um sie durch ungenügende Meßgenauigkeit erklären zu können. Als mögliche Fehlerquelle könnte die Unzulänglichkeit der photographischen Methode im allgemeinen und die mehr oder weniger subjektive Messung der Linienbreiten mittelst eines Komparators angenommen werden. Nach Gl. (2) müssen für $J=1$ die Abstände zwischen den Komponenten $M=+5/2$ und $+7/2$ sowie $M=+7/2$ und $+9/2$ sich theoretisch wie $1:1,22$ verhalten. Während Gl. (2) bei $R(0)$ und $P(2)$ des InH-Spektrums fast erfüllt ist, kann dieses betreffend der Hfs der $Q(1)$ -Linie nicht gesagt werden. Die entsprechenden experimentellen Werte für $Q(1)$ verhalten sich wie $1:2,33$. Bemerkenswert ist, daß der Verlauf der Breiten der Q -Linien, abgesehen davon, daß die Gl. (2) die Verhältnisse zwischen den einzelnen Komponenten für die Q -Linien nicht richtig wiedergibt, doch ziemlich genau der linearen Beziehung gemäß Gl. (3) folgt.

Es konnte kein Unterschied zwischen den entsprechenden Linienbreiten und der Hfs der InH- und InD-Banden beobachtet werden, so daß auf jeden Fall eine Verschiedenheit der Linienbreiten und Aufspaltungen, wenn eine solche überhaupt vorkommt, bedeutend kleiner als die Meßgenauigkeit sein muß. Dieser Sachverhalt findet seine Erklärung in der Annahme, daß an der Hfs praktisch nur die Wechselwirkung zwischen dem Indiumkern ($Z=49$, $\mu=+5,486$, $I=9/2$) und der Elektronenhülle beteiligt ist. Daß der Einfluß des H- ($\mu=+2,793$, $I=\frac{1}{2}$) oder D-Kerns ($\mu=0,857$, $I=1$) eine fast bedeutungslose Rolle spielt, wird durch folgendes verständlich. Im allgemeinen ist die magnetische Wechselwirkungsenergie, verursacht durch Kopplung zwischen einem der beiden Kerne (magnetischer Moment μ_I) und einem Elektron (magn. Moment μ_0) proportional zu dem Produkt $\mu_0 \cdot \mu_I$ und Z^3 . Obwohl μ_I für den D-Kern etwa dreimal kleiner als dasjenige für den H-Kern ist, wird die Einwirkung des In-Kerns durch die Größe von Z^3 ($\sim 10^5$) ausschlaggebend.

In der Hoffnung, eine Hfs der Banden anderer Hydride der dritten Gruppe zu finden, sind die visuellen Absorptionsspektren der Hydride und Deutride des Galliums und Thalliums sowie das Emissionsspektrum des Aluminiumhydrids untersucht worden. Die diesbezüglichen erfolglosen Bemühungen werden durch das Fehlen des $^3\Pi_1-X^1\Sigma^+$ -Systems in den TIH- und TID-Banden erklärlich. Es erwies sich nämlich unter anderem, daß sämtliche bekannte TIH- und TID-Banden nur einem einzigen $^3\Pi_0-X^1\Sigma^+$ -System zugeschrieben werden müssen.

Durch das Vorhandensein einiger schwacher Übergänge zum $^3\Pi_1$ -Zustand ist bei den GaH- und GaD-Banden⁸ die Grundvoraussetzung für die Entstehung einer Hfs geschaffen. Andererseits sind doch der magnetische Kernmoment ($\mu=+2,02$ und $+2,56$) und die Kernladungszahl ($Z=31$) des Galliums so klein, daß eine Hfs-Aufspaltung von hinreichender Größe nicht zustande kommen kann. Bei AlH ist das Interkombinationssystem $^3\Pi_1-X^1\Sigma^+$ nie beobachtet worden.

Die Untersuchung des Hfs in Bandenspektren, wie gezeigt, kann von großem Interesse sein, weil sie unter Umständen bei der Auseinandersetzung von Kopplungsverhältnissen in den Molekülen ein zusätzliches Indizium gibt.

Eine Erörterung über die TIH- und TID-Banden wird demnächst in der Zeitschrift für Physik erscheinen.

Herrn Professor Dr. E. HULTHÉN und Herrn Dozent Dr. A. LAGERQVIST bin ich für wertvolle Diskussionen zu vielem Dank verpflichtet. Ferner danke ich Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd für die ökonomische Unterstützung dieser Arbeit.

Anmerkung bei der Korrektur: Um die in der Tabelle 6 dargestellten Termwerte von InH und InD miteinander vergleichen zu können, müssen nach einer genaueren Ausrechnung sämtliche Termwerte von InH mit $18,27\text{cm}^{-1}$ und von InD mit $9,15\text{cm}^{-1}$ erhöht werden.

⁸ NEUHAUS, H.: Nature, Lond. **180**, 433 (1957).

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin

Über einige elastische Eigenschaften des hexagonalen Cadmiumsulfids

Von

H. GOBRECHT und A. BARTSCHAT

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 25. Juni 1958)

Es werden an synthetisch hergestellten Cadmiumsulfid-Einkristallen des hexagonalen Kristallsystems die Eigenfrequenzen der Dickenschwingschwingung von Kristallplättchen in Abhängigkeit von deren Dicke bestimmt, daraus der Schwingungskoeffizient N dieser Schwingungsform ermittelt und der entsprechende Elastizitätsmodul c' berechnet. Der Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz dieser Schwingungsform ist im Temperaturintervall von $+20^\circ\text{C}$ bis -180°C negativ.

1. Einleitung

Die vielfältigen Bedürfnisse der Hochfrequenztechnik, des Ultraschalls und anderer elektronischer Gebiete haben die Entwicklung auf dem Gebiet der synthetischen Herstellung piezoelektrischer Kristalle in den letzten Jahrzehnten wesentlich gefördert¹. Heute steht eine große Zahl piezoelektrischer Kristalle in den verschiedenen Kristallsystemen mit sehr unterschiedlichen elastischen und piezoelektrischen Eigenschaften zur Anpassung an die jeweiligen Anforderungen zur Verfügung.

Im Jahre 1946 beschrieb R. FRERICHS² ein Verfahren für die synthetische Herstellung von Cadmiumsulfid-Einkristallen. Diese Kristalle gehören demselben hexagonalen Kristallsystem an (Raumgruppe C_{6v}^4) wie das sehr seltene Mineral Greenockit und zeigen Piezoeffekt³.

Im folgenden wird nach dem dynamischen Verfahren der Schwingungskoeffizient N für die Dickenschwingschwingung der Kristallplättchen ermittelt und der entsprechende Elastizitätsmodul c' bestimmt. Beide beziehen sich auf den Fall, daß der Vektor des anregenden elektrischen Wechselfeldes parallel zur Flächennormale der großen Kristallflächen der in Plattenform gewachsenen Kristalle verläuft. (Der Vektor der elektrischen Feldstärke ist in diesem Falle allgemein auch parallel zu einer a -Achse des Kristalls.)

¹ Zusammenfassender Bericht über die Entwicklung bis 1945 in „FIAT-Report Nr 641“. Interrogation of German Scientists regarding Quartz and other Piezoelectric Materials. London: H.M. Stationary Office 1945.

² FRERICHS, R.: Naturwiss. **33**, 281 (1946). — Phys. Rev. **72**, 594 (1947).

³ GOBRECHT, H., u. A. BARTSCHAT: Z. Physik **136**, 224 (1953).

2. Über den Schwingungskoeffizienten N der Dickenscheringsschwingung

a) **Allgemeines.** Die elastischen Eigenschaften eines Festkörpers können durch einen Tensor vierter Stufe beschrieben werden. Dieser besteht in seiner allgemeinen Form aus 81 Elementen, die sich aber aus physikalischen Gründen wesentlich reduzieren⁴. So wird z. B. das elastische Verhalten aller Kristalle im hexagonalen Kristallsystem durch insgesamt 9 von Null verschiedenen Konstanten festgelegt, von denen nur fünf voneinander unabhängig sind.

Bei dem dynamischen Verfahren zur Bestimmung der elastischen Konstanten piezoelektrischer Kristalle bedient man sich des reziproken piezoelektrischen Effektes, d. h. der Tatsache, daß die Kristalle im elektrischen Feld eine Formänderung erleiden. Die Formänderung wird durch die Dehnungen ε_i , die mit dem elektrischen Feld \mathcal{E} über die piezoelektrischen Moduln d'_{ikl} verknüpft sind, beschrieben. Man kann nun zeigen, daß die Matrixdarstellung $\{d_{il}\}$, in der der Index i von 1 bis 3 und der Index l von 1 bis 6 laufen, eine vereinfachte Schreibweise gestattet, so daß die Beziehung zwischen der Ursache (elektrisches Feld $\mathcal{E} \{E_1, E_2, E_3\}$) und der Wirkung (Dehnung $\varepsilon \{\varepsilon_l\}$ mit $l=1, \dots, 6$) ganz allgemein in folgender Anordnung zusammengefaßt werden kann:

	E_1	E_2	E_3
ε_1	d_{11}	d_{21}	d_{31}
ε_2	d_{12}	d_{22}	d_{32}
ε_3	d_{13}	d_{23}	d_{33}
ε_4	d_{14}	d_{24}	d_{34}
ε_5	d_{15}	d_{25}	d_{35}
ε_6	d_{16}	d_{26}	d_{36}

Die Vorschrift besagt nun: Eine Dehnung ε_l ergibt sich als Summe (über alle i) der Produkte der piezoelektrischen Moduln d_{il} dieser Zeile l mit den darüberstehenden Feldkomponenten E_i ; also z. B.

$$\varepsilon_1 = d_{11}E_1 + d_{21}E_2 + d_{31}E_3.$$

b) **Anwendung auf die Kristallklasse C_{6v} .** Das hexagonale Cadmiumsulfid gehört der Kristallklasse an, die nach SCHÖNFLIES durch das Symbol C_{6v} (nach HERMANN-MAUGUIN durch 6mm) gekennzeichnet wird. Die Angehörigen dieser Kristallklasse besitzen 5 von Null verschiedene piezoelektrische Moduln, drei davon sind untereinander unabhängig^{4a}.

⁴ VOIGT, W.: Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig: B. G. Teubner 1910. — Eine übersichtliche Zusammenstellung der Beziehungen für die experimentelle Bestimmung der Konstanten piezoelektrischer Kristalle findet man bei a) BECHMANN, R.: Telefunkenztg. **25**, 229 (1952) und b) BECHMANN, R.: Telefunkenztg. **26**, 353 (1953).

Die Matrix hat folgendes Aussehen:

	E_1	E_2	E_3
ε_1	0	0	d_{31}
ε_2	0	0	d_{31}
ε_3	0	0	d_{33}
ε_4	0	d_{15}	0
ε_5	d_{15}	0	0
ε_6	0	0	0

Durch geeignete Orientierung des elektrischen Feldes $\mathfrak{E}(E_1, E_2, E_3)$ zu den Kristallachsen kann man die mathematische Beschreibung weiter vereinfachen. Läßt man nämlich den Vektor der elektrischen Feldstärke \mathfrak{E} mit der x -Richtung des Kristalls zusammenfallen, so werden die Feldkomponenten $E_2 = E_3 = 0$, und es ergibt sich in diesem Falle die einfache Beziehung zwischen der Dehnung ε und der elektrischen Feldstärke \mathfrak{E}

$$|\varepsilon_5| = d_{15} \cdot |\mathfrak{E}|. \quad (1)$$

Dieser Fall kann experimentell leicht verwirklicht werden. Bei den in Plattenform gewachsenen Kristallen ist nämlich im allgemeinen die Flächennormale der groß ausgebildeten Flächen identisch mit einer ausgezeichneten Kristallachsenrichtung der 6-zähligen Symmetrie^{3,5}. Dieser Flächennormale wird die x -Richtung des beschreibenden rechtwinkligen Koordinatensystems zugeordnet.

Bringt man ein solches Kristallplättchen so in das homogene elektrische Feld eines Plattenkondensators, daß seine großen Flächen parallel zu den Plattenflächen des Kondensators verlaufen, dann ist also (abgesehen von den Störungen am Kristallrand) die Bedingung (1) erfüllt. Bei periodischen Änderungen der Feldstärke führt der Kristall nach Gl. (1) erzwungene Dickenschwingschwingungen aus. Im Falle der Annäherung der Frequenz des anregenden Feldes an die Frequenz der Eigenschwingung des Kristalls (Resonanzfall) durchläuft die elektrisch/mechanische Energieumwandlung ein Maximum und kann elektrisch leicht nachgewiesen werden. Die Eigenfrequenzen des Kristalls werden durch seine geometrischen Abmessungen, die wirksamen elastischen Konstanten und die Dichte der Substanz bestimmt.

c) Der Schwingungskoeffizient N . Von den genannten drei Einflüssen auf die Eigenfrequenzen des Kristalls sind die elastischen Moduln und die Dichte ρ charakteristische Stoffkonstanten, während der Einfluß der

⁵ KRÖGER, F. A., H. J. VINK u. J. VAN DEN BOOMGAARD: Z. phys. Chem., **203**, 1 (1954).

Formgebung (z.B. das Verhältnis der Längen-Breiten-Dickendimensionen des Schwingers bei Stäben) auf die Eigenfrequenzen ein allgemeines geometrisch-mathematisches Problem ist, das die exakte experimentelle Festlegung einer elastischen Konstanten durch die Mitwirkung anderer nur vielgestaltig erschwert. Man kann diesen Einfluß theoretisch leicht ausschalten, indem man bei der Ermittlung der Eigenfrequenzen f_n von Dickenschwingern der Dicke D Platten betrachtet, die in ihren Flächen-dimensionen unendlich ausgedehnt sind. Für sie gilt die einfache Beziehung

$$f_n = \frac{n}{2D} \sqrt{\frac{c'}{\varrho}} = \frac{n}{D} \cdot N \quad (2)$$

mit

$$N = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{c'}{\varrho}}, \quad (3)$$

worin bedeuten

f_n = n -te Eigenfrequenz,

D = Dicke der Kristallplatte,

c' = wirksame Elastizitätsmoduln,

ϱ = Dichte der Substanz,

N = Schwingungskoeffizient und

n = bei Anregung im homogenen elektrischen Wechselfeld die ganzen ungeraden Zahlen 1, 3, 5, ... durchläuft.

Das Verhalten von Kristallen endlicher Ausdehnung hat R. BECHMANN⁶ an runden Quarzplatten in Abhängigkeit vom Verhältnis des Kreisdurchmessers zur Kristalldicke experimentell untersucht. Er findet (innerhalb eines begründeten Streubereiches) eine asymptotische Annäherung des Schwingungskoeffizienten N' an einen Grenzwert (N) bei größer werdendem Verhältnis von Durchmesser zu Dicke. Für ein Durchmesser/Dickenverhältnis von 10 ist die Abweichung vom Grenzwert nur noch kleiner als 4%.

d) Experimentelle Bestimmung des Schwingungskoeffizienten N der Dickenschwingungsschwingung. Die untersuchten CdS-Kristallplatten haben quadratische bis rechteckige Flächenausdehnung, bei der das Verhältnis Kantenlänge zu Dicke von 10 nicht unterschritten wird.

Es wurden die Resonanzspektren einer großen Anzahl von Kristallen im Frequenzbereich von 0,1 bis 7,0 MHz ausgemessen. Die Empfindlichkeit der Meßanordnung³ ist so groß, daß es auch bei gut ausgebildeten Kristallplatten gelingt, im genannten Frequenzbereich an 100 Resonanzstellen festzustellen. (Bei weniger gut planparallel⁷ ausgebildeten Platten

⁶ BECHMANN, R.: Hochfrequenztechn. **59**, 97 (1942).

⁷ BARTSCHAT, A., u. H. GOBRECHT: „Halbleiter und Phosphore“. Vorträge des Internationalen Kolloquiums 1956 „Halbleiter und Phosphore“ in Garmisch-Partenkirchen. Herausgegeben von M. SCHÖN und H. WELKER, S. 622 f. Braunschweig: Vieweg 1958.

ist die Zahl der Resonanzstellen natürlich noch viel größer. Sie sind daher für derartige Messungen ungeeignet.) Die Resonanzstellen treten im Frequenzspektrum gruppenweise auf (Koppelschwingungen), wodurch eine Zuordnung erleichtert wird.

Die Zuordnung zu den Dickenschwingungsschwingungen wurde an verschiedenen Kristallen durch Veränderung ihrer Längen- und Breiten-dimensionen (Spalten der Kristalle in Länge und Breite) geprüft. Dieses

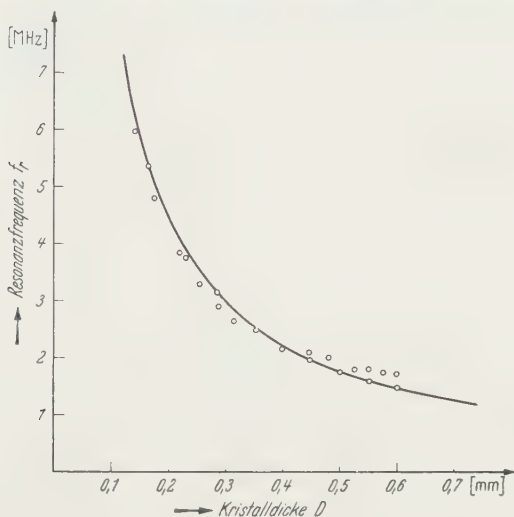


Fig. 1. Eigenfrequenz der Dickenschwingung f_r in Abhängigkeit von der Kristalldicke. Die Kreise geben die experimentell ermittelten Werte der Resonanzfrequenz an einigen Platten der Dicke D (Abszisse) an. Die ausgezogene Kurve gibt die Resonanzfrequenz einer unendlich ausgedehnten Platte in Abhängigkeit von deren Dicke wieder, die sich bestimmt nach

$$f_r = \frac{1}{2D} \sqrt{\frac{c'}{\rho}} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{2} \sqrt{\frac{c'}{\rho}} = 0,89 \cdot 10^8 \text{ [Hz} \cdot \text{cm]}$$

hatte auf den Frequenzbereich der Hauptresonanzstellen als Resonanzstellen der Dickenschwingung nur geringfügigen Einfluß. Ferner ergab sich die Rechtfertigung dafür, daß in der Beziehung (2) $n=1$ angesetzt wird, aus dem aufgefundenen Oberschwingungsspektrum.

In Fig. 1 sind die aufgefundenen Hauptresonanzfrequenzen f_r von 21 Kristallen in Abhängigkeit von der Plattendicke D (Abszisse) eingetragen. Die Gesetzmäßigkeit ist überzeugend, womit also die Zuordnung zu den Dickenschwingungsschwingungen nachgewiesen ist. Der funktionale Zusammenhang zwischen der Resonanzfrequenz f_r und der Plattendicke D ist gemäß Gl. (2) für die unendlich ausgedehnte Platte gegeben durch $f_r \sim 1/D$.

Setzt man den Proportionalitätsfaktor

$$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{c'}{\rho}} = 0,89 \cdot 10^8 \text{ [Hz} \cdot \text{cm]},$$

so erhält man die ausgezogene Linie in Fig. 1, die dem Verhalten dieser Schwingungsart am besten angepaßt ist. Der Proportionalitätsfaktor ist nach Gl. (3) der Schwingungskoeffizient N . Das Ergebnis der experimentellen Untersuchung liefert demnach als Schwingungskoeffizient für die beschriebene Schwingungsform

$$N = 0,89 \cdot 10^5 [\text{Hz} \cdot \text{cm}]$$

mit einer Meßgenauigkeit von $\pm 8\%$.

Zum Vergleich seien Schwingungskoeffizienten der Dickenscherschwingungen von den nach dem Kriege zu Bedeutung gelangten synthetischen piezoelektrischen Kristallen Äthylendiamintartrat (EDT) und Kaliumtartrat (DKT) sowie von Quarz angeführt⁸:

Äthylendiamintartrat $(0,923 \dots 0,925) \cdot 10^5 [\text{Hz} \cdot \text{cm}]$,

Kaliumtartrat $(1,055 \dots 1,070) \cdot 10^5 [\text{Hz} \cdot \text{cm}]$,

Quarz $(1,660 \dots 2,541) \cdot 10^5 [\text{Hz} \cdot \text{cm}]$.

(Über die Abhängigkeit von der Orientierung siehe zitierte Literaturstelle.)

3. Ermittlung des Elastizitätsmoduls c'

Der Zusammenhang zwischen dem Schwingungskoeffizienten N und dem für die untersuchte Schwingungsform wirksamen Elastizitätsmodul c' wird durch die Beziehung (3) vermittelt. Als Dichte ρ wird die auf Grund von Röntgenfeinstrukturaufnahmen an den Kristallen ermittelten Gitterkonstanten berechnete röntgenographische Dichte

$$\rho_{\text{rö}}^{(\text{C}_6\text{v})} = 4,83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (\text{bei } 20^\circ)$$

eingesetzt.

Man erhält so nach dem dynamischen Verfahren für den

$$\text{Elastizitätsmodul } c' = 1,53 \cdot 10^{11} \left[\frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \right] \quad (\text{bei } 20^\circ \text{ C}).$$

4. Die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz

Bringt man die Kristalle von Zimmertemperatur auf die Temperatur der flüssigen Luft, so verlagern sich die Resonanzstellen der Dickenscherschwingung bei der beschriebenen Orientierung der Kristallplatten zu höheren Frequenzen. Diese Temperaturabhängigkeit wurde an mehreren Kristallen ausgemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Hierin bedeuten

(Spalte 2) f_{20} = Resonanzfrequenz bei 20° C [kHz],

(Spalte 3) f_{-180} = Resonanzfrequenz bei -180° C ,

(Spalte 4) $\Delta f = f_{-180} - f_{20}$ und

(Spalte 5) $p = \Delta f / f_{20} \cdot 1000$ [‰].

⁸ BECHMANN, R.: Telefunkenztg. **25**, H. 97, 229 (1952).

Man entnimmt der letzten Spalte der Tabelle, daß sich die Resonanzfrequenz bei Abkühlung von 20° C auf -180° C im Mittel um 1 % erhöht. Die Schwankung um diesen Wert liegt außerhalb der Fehlergrenze.

Das Verhalten der Resonanzfrequenz im Zwischenbereich der beiden Festtemperaturen wurde in der Weise untersucht, daß die Resonanzstelle bei sehr kleiner Aufheizgeschwindigkeit von -180° auf 20° C laufend verfolgt wurde. Die Resonanzfrequenz nimmt mit steigender Temperatur monoton ab, der Temperaturkoeffizient $\frac{1}{f} \cdot \frac{df}{dT}$ ist in diesem Intervall also stets negativ.

Tabelle

Kristall-Nr.	f_{20}	f_{-180}	Δf	p
1	3,685	3,720	35	9,5
2	2,652	2,675	23	8,5
3	3,804	3,842	38	10,0
4	3,640	3,671	31	8,5
5	2,590	2,618	28	11,0
6	3,650	3,690	40	11,0
7	2,912	2,937	25	8,5
8	3,625	3,660	35	9,5

Wie man der Beziehung (2) durch Differentiation nach der Temperatur entnimmt, ist der Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz wegen der Temperaturabhängigkeit des frequenzbestimmenden linearen Ausdehnungskoeffizienten der Dicke $D = D(T)$, ferner des Elastizitätsmoduls $c' = c'(T)$ und der Dichte $\rho = \rho(T)$ eine Funktion des Temperaturverhaltens dieser drei Größen.

Das hier gefundene Temperaturverhalten ist immer dann zu erwarten, wenn der Temperaturkoeffizient des Elastizitätsmoduls die Resonanzfrequenz entscheidend bestimmt und dieser sich normal verhält, d.h. wenn der Elastizitätsmodul mit zunehmender Temperatur zu immer kleineren Werten absinkt.

5. Diskussion

Der stetige und im Rahmen der Meßgenauigkeit monotone Anstieg der Resonanzfrequenz bei Temperaturerniedrigung läßt erkennen, daß im Temperaturintervall zwischen +20° C und -180° C keine Modifikationsänderung in der Kristallstruktur erfolgt. Dies ist insofern bemerkenswert, als die hexagonale Modifikation des CdS als die Hochtemperaturmodifikation bereits bei Zimmertemperatur metastabil ist. Das normale elastische Verhalten steht in gutem Einklang mit dem Verlauf der Temperaturabhängigkeit der „Kante“ der Grundgitterabsorption⁹

⁹ KLICK, C. C.: Phys. Rev. **89**, 274 (1953).

und mit dem Temperatureinfluß auf die Lage der optisch-isotropen Wellenlänge⁷. Für beide gilt im genannten Temperaturintervall, daß die Verlagerung zu kürzeren Wellenlängen oder (im Rahmen der experimentell erreichten Meßgenauigkeit) ebenso die den Wellenlängenänderungen entsprechenden Frequenzänderungen der Temperaturerniedrigung direkt proportional sind. Ein solches Verhalten entspricht dem temperaturproportionalen Gang des Wärmehaltes des Kristalls weit oberhalb der sog. charakteristischen Temperatur Θ . (Als gutes Maß hierfür kann die spezifische Wärme angesehen werden, die oberhalb dieser Temperatur einem konstanten Wert zustrebt.)

Dagegen ist unterhalb der charakteristischen Temperatur ein kleinerer Einfluß der Temperaturänderung auf die Kantenverschiebung zu erwarten. Für $T \ll \Theta$ ist die spezifische Wärme nämlich proportional T^3 . Entsprechend ist für die elastischen und optischen Eigenschaften ein Temperatureinfluß proportional T^4 zu erwarten.

Tatsächlich gibt KLICK an⁸, daß die Kantenverschiebung, welche im Bereich von 77 bis 300° K etwa 1 Å/Grad beträgt, im Temperaturintervall zwischen 77 und 4° K nur noch etwa 0,5 Å/Grad ausmacht. Man erkennt aber auch hieran, daß diesbezüglich aufschlußreiche Messungen zur Prüfung der vorliegende Gesetzmäßigkeit u. a. durch die Kleinheit des Effektes sehr erschwert werden.

Demgegenüber könnte eine Aufklärung des Temperaturverhaltens der elastischen Eigenschaften an dem sehr weitgehend studierten „klassischen“ Kristallphosphor Cadmiumsulfid auch vom Standpunkt der Leuchtstoffphysik von Interesse sein. Dieser Phosphor gestattet dank seiner piezoelektrischen Eigenschaft in einer CdS-kristallgesteuerten Hochfrequenzoszillatorschaltung mit Hilfe der Überlagerung Messungen sehr großer Präzision.

Wir werden in Kürze über den Einfluß sowohl des Aktivators als auch der Speicherung von Strahlungsenergie auf den Phosphor insbesondere auf seine elastische Dämpfung, welche mit Hilfe der piezoelektrischen Stoßanregung untersucht wird, berichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gebührt unser Dank für finanzielle Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

From the Physics Department, University of Tasmania, Hobart, Tasmania, Australia

A Formal Treatment of the Consequences of the Second Law of Thermodynamics in Carathéodory's Formulation

By

H. A. BUCHDAHL

(Eingegangen am 28. Mai 1958)

The consequences of the Second Law of Thermodynamics, as enunciated in the Principle of Carathéodory, are developed by means of a largely formal argument. The need for the introduction of the Theorem of Carathéodory does not arise. One virtue of the method is the immediacy with which it leads to the Principle of Increase of Entropy.

1. Introduction

Phenomenological thermodynamics is based upon four main laws. Of these the third, usually known as the Second Law, exists in a variety of formulations. Traditional treatments of the consequences of the Second Law usually adopt as their starting point either the Principle of CLAUSIUS or the Principle of THOMSON or some variant of one or other of these. A common feature of the arguments based upon them is the construction and use of abstract engines and cycles for the purpose of establishing the existence of the entropy and absolute temperature functions and deducing the Principle of Increase of Entropy. The traditional treatments have two important didactic defects: 1. the absence of a clear separation of the mathematical and the physical content of the theory¹; 2. the commonly excessive length of the sequence of arguments² which leads deductively from the initial statement of the Second Law to the final statement of the Principle of Increase of Entropy: whereas the direct equivalence of the two ought to be simply and transparently demonstrable.

In these respects the treatment of CARATHÉODORY³, based on an alternative formulation of the Second Law — the Principle of CARATHÉODORY — is a great improvement. By the explicit use of a certain mathematical theorem — the Theorem of CARATHÉODORY — a clear sepa-

¹ BORN, M.: Phys. Z. **22**, 218, 249, 282 (1921).

² The well known book of E. FERMI, Thermodynamics (Prentice-Hall, 1937) is a good example in this context. Curiously enough FERMI's final statement of the Principle of Increase of Entropy (p. 55) appears to restrict itself mistakenly to isolated systems. Adiabatic isolation is of course all that is required.

³ CARATHÉODORY, C.: Math. Ann. **67**, 355 (1909). — Sitz.ber. preuss. Akad. Wiss. **39** (1925).

ration between physical principles and mathematical method is effected, whilst the argument leading to the enunciation of the Principle of Increase of Entropy is refreshingly direct. At the same time a sharp distinction is introduced between the notions of inaccessibility and irreversibility⁴, the entropy function being definable on the basis of quasi-static* transitions alone.

Nevertheless, CARATHÉODORY's method does not appear to possess any substantial popularity, a fact again recently commented upon by BORN⁵ and by EISENSCHITZ⁶. Thus ZEMANSKY⁷ considers the method suitable only for those of "a mathematical turn of mind"; and in his charming article⁸ on Fashions in Thermodynamics the same author feels** that "in physical thermodynamics too much attention is paid to the purely mathematical aspects". It is unfortunately to be doubted whether mere simplification⁹ of the proof of the Theorem of CARATHÉODORY will make the method as it stands more palatable. Again, the relative obscurity of the traditional introduction of entropy, which is a concomitant of the defects mentioned earlier, sometimes leads, in expositions of the subject¹⁰, to the virtual abandonment of the conceptions of phenomenological thermodynamics, and the consequent preferment of the concepts of statistical mechanics. One may however reasonably hold the view that the definition of entropy as a certain ensemble average contains conceptual, and other, difficulties of a kind which make the apparent simplicity of the statistical notion of entropy somewhat illusory.

With all this in mind I wish to present in this paper a treatment of the consequences of the Second Law in the formulation of CARATHÉO-

* A transition is said to be quasi-static if in its course the system passes through a continuous sequence of states (cf. section 3 below). Reversible transitions are quasistatic.

** This seems tantamount to holding the opinion that one need not separate the physical from the mathematical content of a theory (cf. reference 1). The use of a mathematical theorem does not necessarily imply undue emphasis on mathematics: that is a pedagogic matter.

⁴ Cf. also T. EHRENFEST-AFANASSJEW: *Z. Physik* **33**, 933 (1925); **34**, 638 (1926). This sharp separation, which is perhaps somewhat artificial in the light of the actual behaviour of natural systems, is broken down in the present article.

⁵ BORN, M.: *Natural Philosophy of Cause and Chance*, chap. 5, p. 39. Oxford: Clarendon Press 1949.

⁶ EISENSCHITZ, R.: *Sci. in Progr.* **43**, 246 (1955).

⁷ ZEMANSKY, M.W.: *Heat and Thermodynamics*, 4. edit., chap. 10, p. 172. New York: McGraw-Hill 1957.

⁸ ZEMANSKY, M.W.: *Am. J. Phys.* **25**, 349 (1957).

⁹ BUCHDAHL, H.A.: *Amer. J. Phys.* **17**, 44, 212 (1949); **22**, 182 (1954); **23**, 65 (1955).

¹⁰ For example. J.C. SLATER: *Introduction to Chemical Physics*, chap. 1, p. 9. New York: McGraw-Hill 1939.

DORY, which circumvents the necessity for introducing CARATHÉODORY'S Theorem and which to a large extent proceeds along formal rather than mathematical lines. Abstract engines and cycles are also excluded, and no representative spaces need be introduced*. Inaccessibility is now viewed from the outset in the context of irreversibility; or, in other words, the *full* content of CARATHÉODORY'S Principle is used immediately. The resulting arguments are entirely elementary.

At the risk of some slight redundancy a brief survey of the underlying ideas to be presented is given in the following section, so that their essential directness might be the more easily brought into view¹¹.

2. The argument adumbrated

The central idea underlying the present treatment is the possibility of a direct ordering of the states** of any adiabatically isolated system*** Σ_0 . Thus, the Second Law lays down the necessary existence of states of Σ_0 inaccessible from any given initial state. This implies that if two states of Σ_0 be arbitrarily prescribed then these are either mutually accessible or only the one from the other. The determinateness of the behaviour of physical systems† requires that the relative adiabatic accessibility of two states depends upon these states alone. A correspondence may therefore be directly established between the states of Σ_0 and the set of real numbers (or any connected part of it), in such a way that if the numbers s, s' correspond to states $\mathfrak{S}, \mathfrak{S}'$ then \mathfrak{S}' is accessible from \mathfrak{S} if and only if $s' \geq s$. In other words, the states of Σ_0 are ordered by means of a "label" s . s , then, is a function of the state, or, in more usual terminology, of the variables of state. It must be clearly understood that, in principle, such a function is empirically determinable; its scale, however, is arbitrary. For if s is one such function then so is $S(s)$, where S is a monotonically increasing function of its argument. (A precisely analogous situation exists as regards the empirical temperature.) Assuming a particular function s to have been chosen in some way, it may then be called the *empirical entropy* of Σ .

* Even in the traditional treatments representative spaces are usually introduced, in the guise of "P-V diagrams" for instance.

** Certain definitions and comments follow in section 3.

*** An arbitrary thermodynamic system is represented by the letter Σ . If the system is adiabatically isolated it is represented by Σ_0 .

† This determinateness is postulated. It is meant to exclude also for instance the possibility that the relative accessibility depends in some way upon the previous history of Σ_0 , — though in the contrary case one might of course argue that there are hidden variables which have been accidentally omitted from amongst the independent variables of state.

¹¹ The arguments in question may be compared with the last section of the following paper. H. A. BUCHDAHL: Amer. J. Phys. **17**, 41 (1949).

The Principle of Increase of (Empirical) Entropy is an almost trivial consequence of the formal process of ordering undertaken above. For any natural transition of Σ_0 from some initial state \mathfrak{S} can only end in a final state \mathfrak{S}' accessible from \mathfrak{S} , and $s' \geq s$ as has been seen. Hence *in any natural adiabatic transition between arbitrary states of a thermodynamic system the entropy cannot decrease.*

By considering the mutual (diathermic) equilibrium of two or more systems it is then easily deducible that the empirical entropy of a compound system is a function only of the empirical entropies of its constituent systems. The absolute entropy and absolute temperature functions may be defined in the usual way after empirical entropy on the one hand and heat on the other have been brought into relationship with each other.

In geometrical optics the point characteristic completely describes the behaviour of an optical system in that it associates with any arbitrarily chosen pair of points the directions at these points of the light ray which connects them. By analogy one might speak of the entropy function as the "transition characteristic", for it completely characterizes the relative adiabatic accessibility of pairs of states: precisely therein lies the phenomenological meaning of entropy.

3. Thermodynamic laws

The term "(thermodynamic) state" of a system Σ shall be taken to be synonymous with the term "equilibrium state". The concept of "non-equilibrium state" of Σ is undefined and may here be regarded as meaningless. A transition of Σ is the passage of Σ from an initial state to a final state, the two being not necessarily distinct. (If the transition is not quasi-static then Σ is in no state at all in the course of it.) The state \mathfrak{S} of Σ shall be defined by (or: the state of Σ is) a set of numbers x_j ($j=1, 2, \dots, n$; n finite), between which there do not in general exist any necessary relations ("independent variables of state"). The Zeroth Law of Thermodynamics simply expresses the transitivity of a certain relation between pairs of systems, viz. the relation of "being in (diathermic) equilibrium with"; and the concept of *empirical temperature* t arises directly from it¹². Adiabatic isolation having been defined without reference to energy or "heat", the First Law, which declares that *the external work done on a system in any adiabatic transition depends only on the terminal states*, then permits the definition of the energy function U , and of quantity of heat Q . The reader is assumed to be familiar with the details of the arguments involved¹³.

¹² MILLER, A. R.: Amer. J. Phys. **20**, 488 (1952); or reference 8, chap. 1.

¹³ E.g. reference 1, 5 or 14.

The possibility of *mechanical* interaction of systems with their surroundings is granted throughout. The Second Law then has its origin in the empirical recognition that the adiabatic transition from an arbitrarily assigned initial state to an arbitrarily assigned final state may be impossible, notwithstanding the fact that such a transition would violate neither the requirements of the First Law, nor any mechanical constraints imposed upon the system. CARATHÉODORY'S formulation of this law may be stated as follows:

In the neighbourhood of any arbitrary state \mathfrak{E} of an adiabatically enclosed system Σ_0 there are states \mathfrak{E}' inaccessible from \mathfrak{E} . (3.1)

If one wishes to ensure that ultimately the fundamental laws imply that the *increase* of entropy of Σ_0 in an irreversible transition goes hand in hand with the *positive* nature of the absolute temperature, then (3.1) has to be supplemented by some ancillary statement of an empirical nature, i.e. a statement concerning the actual behaviour of some specific system; for instance, one may invoke the empirical result that "the absolute temperature increases in a transition of Σ_0 which is accompanied by a change of the temperature alone" after the absolute temperature and entropy have been defined after the manner of the following sections.

4. On the impossibility of the mutual inaccessibility of states

It is convenient to introduce the following notation, in relation to any *adiabatically isolated* system Σ_0 : $\mathfrak{E}' < \mathfrak{E}$ shall be read as "the state \mathfrak{E}' is inaccessible from the state \mathfrak{E} ", whilst $\mathfrak{E}' > \mathfrak{E}$ shall be read as "the state \mathfrak{E}' is accessible from the state \mathfrak{E} , but not conversely". Finally, $\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}$ is to be read as "the states \mathfrak{E} and \mathfrak{E}' are mutually accessible". In the case of $\mathfrak{E}' > \mathfrak{E}$ the qualification "but not conversely" may be removed by writing $\mathfrak{E}' \geq \mathfrak{E}$ instead*.

It is now asserted that

For any pair of states \mathfrak{E} , \mathfrak{E}' of Σ_0 , if $\mathfrak{E}' < \mathfrak{E}$ then $\mathfrak{E} > \mathfrak{E}'$. (4.1)

It seems that this proposition must be introduced as an ancillary postulate in any (axiomatic) method, for it does not appear to be deducible from the principal laws. On the contrary it may be reflected that the very statement of the First Law (as given in section 3) already assumes the truth¹⁴ of (4.1). For if \mathfrak{E} , \mathfrak{E}' were a pair of states with respect to

* The proposed notation should not lead to confusion for the symbols $>$, $<$ etc. have their present meaning only when they stand between symbols denoting states, and these symbols are distinct from those denoting functions or *single* numbers. (It will be remembered that a state \mathfrak{E} is a *set* of numbers.) If desired, symbols such as \ni , \in might be used in place of those proposed.

¹⁴ This seems to be clearly recognized for instance by R.H. FOWLER and E.A. GUGGENHEIM: *Statistical Thermodynamics*, chap. 2, p. 57. Cambridge: Cambridge University Press 1949.

which (4.1) did not hold then the First Law would make an assertion concerning an impossible transition between these states, and that is meaningless.

It is doubtful whether the energy function U can be defined without assuming (4.1) to be true. If it can be so defined from some slightly different formulation of the First Law, then (4.1) will probably be deducible from the latter. However that may be, the validity of (4.1) is henceforth taken for granted.

5. The ordering of states, and the empirical entropy

a) Let \mathfrak{E}_1 be a state of Σ_0 . Associate with it an arbitrary (real) number s_1 . If \mathfrak{E}_2 is a second state of Σ_0 a number s_2 is to be associated with it which is arbitrary except that it is subject to the restriction $s_2 > s_1$, $s_2 = s_1$, $s_2 < s_1$ according as $\mathfrak{E}_2 > \mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{E}_2 = \mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{E}_2 < \mathfrak{E}_1$ respectively. Let \mathfrak{E}_3 be a third state of Σ_0 and suppose, without loss of generality, that $\mathfrak{E}_2 > \mathfrak{E}_1$. The number s_3 associated with \mathfrak{E}_3 is again arbitrary except in so far as the appropriate conditions amongst the following must be satisfied: $s_3 < s_1$ if $\mathfrak{E}_3 < \mathfrak{E}_1$; $s_3 = s_1$ if $\mathfrak{E}_3 = \mathfrak{E}_1$; $s_1 < s_3 < s_2$ if $\mathfrak{E}_1 < \mathfrak{E}_3$ and $\mathfrak{E}_3 < \mathfrak{E}_2$; $s_3 = s_2$ if $\mathfrak{E}_3 = \mathfrak{E}_2$; and $s_3 > s_2$ if $\mathfrak{E}_3 > \mathfrak{E}_2$.

This procedure is internally consistent. For instance, the proposition "if $s_2 < s_3$ and $s_1 < s_2$ then $s_1 < s_3$ " has as its counterpart: "if $\mathfrak{E}_2 < \mathfrak{E}_3$ and $\mathfrak{E}_1 < \mathfrak{E}_2$ then $\mathfrak{E}_1 < \mathfrak{E}_3$ ". For if, on the contrary, given that $\mathfrak{E}_2 < \mathfrak{E}_3$ and $\mathfrak{E}_1 < \mathfrak{E}_2$, it were possible that $\mathfrak{E}_1 \geq \mathfrak{E}_3$, then the successive transitions $\mathfrak{E}_3 \rightarrow \mathfrak{E}_1 \rightarrow \mathfrak{E}_2$ would be possible, — the second of these because, by (4.1), $\mathfrak{E}_1 < \mathfrak{E}_2$ implies $\mathfrak{E}_2 > \mathfrak{E}_1$. But now \mathfrak{E}_2 has been reached from \mathfrak{E}_3 which violates the given relation $\mathfrak{E}_2 < \mathfrak{E}_3$.

Given, then, any set of states, — which may consist of all the states in which Σ may find itself, — one associates with any state \mathfrak{E} of the set a number s , such that for any two states \mathfrak{E} and \mathfrak{E}' of Σ_0 , $\mathfrak{E} > \mathfrak{E}'$, $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}'$, $\mathfrak{E} < \mathfrak{E}'$ according as $s > s'$, $s = s'$, $s < s'$ respectively. In this way the states are put into a certain order. (It may be worth pointing out explicitly that the Second Law enters into this process through the assertion that, in general, the labels s attached to the different states are not all equal, but that, on the contrary, given any \mathfrak{E} there exist states \mathfrak{E}' of Σ_0 such that $s' < s$.)

b) Let the configuration coordinates x_r ($r = 1, \dots, n-1$) and the empirical temperature t be adopted as the variables of state of Σ . Then the association of a certain number s with any given state \mathfrak{E} as described above means the existence of a function

$$s = \sigma(x_1, \dots, x_{n-1}, t) \quad (5.1)$$

of the variables of state which governs the order of the states of Σ_0 . This function is indeterminate to the extent that if $f(\sigma)$ is an arbitrary

monotonically increasing function of σ then (5.1) may be replaced by

$$s = f(\sigma(x_r, t)) \quad (5.2)$$

without the ordering of the states thereby being disturbed. (This arbitrariness reflects that inherent in the partial freedom of choice of the numbers s_1, s_2, \dots above, these numbers being in general restricted only by inequalities. One meets an analogous situation in the case of the arbitrariness of scale of the empirical temperature.)

By an empirical process of some kind let a function σ have been determined, a suitable scale having been chosen. Then s shall be called the *empirical entropy* of Σ . In this and the following two sections the bare term entropy shall always mean the empirical entropy.

In an elementary exposition one may well take it for granted that the entropy, on a suitably chosen scale, is a single-valued and continuous function of the variables of state. However, this question will be investigated in a little more detail in the next section.

6. Single-valuedness and continuity

a) The questions of single-valuedness and continuity are most easily discussed by giving at least one specific prescription whereby the entropy function may in fact be determined in practice. For this purpose the First Law and its consequences will be introduced incidentally*.

Let \mathfrak{S}' be some convenient arbitrary standard state (x'_r, t') of Σ_0 ($r=1, \dots, n-1$). If \mathfrak{S} is *any other* state (x_r, t) one may bring Σ_0 by means of a *reversible* transition from \mathfrak{S} to the state \mathfrak{S}_1 whose configuration coordinates are the same as those of \mathfrak{S}' whilst its temperature shall be t_1 . Then one may take t_1 , or any continuous monotonically increasing function of t_1 as the entropy $s (=s_1)$ of \mathfrak{S} . [See also under c) below.]

It has here been supposed that the scale of t has been so chosen that t *increases* in any isometric (=constant configuration coordinates x_r) transition of Σ_0 . This is certainly always possible, since any acceptable temperature scale must at least be such that if a sequence of isometric transitions from \mathfrak{S} be contemplated in which the amounts A of mechanical work done on Σ_0 form a monotonically increasing sequence, then the First Law requires that the temperatures of the final states of the sequence shall be a monotonically changing set.

b) It has further been supposed that t_1 is in fact uniquely determined. That this is the case may be inferred in the following manner. Assume that, on the contrary, there exist two states $\mathfrak{S}_1(x'_r, t_1)$ and $\mathfrak{S}_2(x'_r, t_2)$,

* The energy U is taken to be a continuous single-valued function of the variables of state.

$t_1 \neq t_2$, which are alternative final states of the reversible transition contemplated above. Without loss of generality one may take $t_1 > t_2$. Then by means of irreversible isometric transitions certainly all states $\mathfrak{S}_3(x'_r, t_3)$ of Σ_0 in the neighbourhood of \mathfrak{S}_1 having $t_3 > t_1$ can be reached. Since, on the other hand, $\mathfrak{S}' = \mathfrak{S}_1 = \mathfrak{S}_2$ by hypothesis one may first pass reversibly from \mathfrak{S}_1 to \mathfrak{S}_2 and thence irreversibly to states \mathfrak{S}_3 for which $t_3 < t_1$ whilst $t_1 - t_3$ is arbitrarily small. But if Σ_0 is in *any* state in the neighbourhood of \mathfrak{S}_1 , then, upon it being brought into a state the configuration coordinates of which are once again x'_r , the temperature of this state will lie in the neighbourhood of t_1 because of the continuity of the energy function. Combining these results it follows that every state of Σ_0 in the neighbourhood of \mathfrak{S}_1 is accessible from \mathfrak{S}_1 , in violation of the Second Law. The temperature t_1 is accordingly uniquely determined. Any given values x_r, t of the variables of state therefore yield one definite number t_1 , or, in other words, the entropy as now defined is a *single-valued* function of the variables of state.

c) That this entropy function has indeed the properties required of it may be demonstrated in a straightforward manner with the aid of the arguments just presented. It will be remembered that

$$s = \sigma(x_r, t), \quad (6.1)$$

where now σ is such that

$$\sigma(x'_r, t_1) \equiv t_1. \quad (6.2)$$

[By way of a specific example, taking into account experimental results relating to a sufficiently dilute real gas, one might adopt, if x is the volume of the gas,

$$\sigma(x, t) = (x'/x)^c t, \quad (6.3)$$

where c is a constant.]

Given any two states \mathfrak{S}_a and \mathfrak{S}_b of Σ_0 , consider in their place the states \mathfrak{S}_{1a} and \mathfrak{S}_{1b} which result respectively when by means of *reversible* transitions the configuration coordinates are in both cases adjusted to the values x'_r ; and let the corresponding temperatures be t_{1a} and t_{1b} . Now if $\mathfrak{S}_a = \mathfrak{S}_b$ it follows at once that $t_{1a} = t_{1b}$ (i.e. $s_a = s_b$), for otherwise by means of the alternative reversible transitions $\mathfrak{S}_a \rightarrow \mathfrak{S}_{1a}$ and $\mathfrak{S}_a \rightarrow \mathfrak{S}_b \rightarrow \mathfrak{S}_{1b}$ would lead from \mathfrak{S}_a to the same final configuration coordinates, but different temperatures; and this has already been shown to be impossible. Conversely, $t_{1a} = t_{1b}$ obviously implies $\mathfrak{S}_a = \mathfrak{S}_b$. Next, let $\mathfrak{S}_a > \mathfrak{S}_b$. Then $\mathfrak{S}_{1a} > \mathfrak{S}_{1b}$, for \mathfrak{S}_a is linked reversibly with \mathfrak{S}_{1a} , as is \mathfrak{S}_b with \mathfrak{S}_{1b} . Hence certainly $t_{1a} \neq t_{1b}$. Since, with the adopted convention concerning the temperature scale, t increases as a consequence

of an irreversible isometric transition of Σ_0 it follows at once that $t_{1a} > t_{1b}$, i.e. $s_a > s_b$.

d) Finally, the *continuity* of the function σ at present under discussion is implicit in what has already been said. It may however be formally demonstrated as follows.

By definition, the continuity of s , *qua* function of x_i , requires that for any ε a positive quantity δ_i can be chosen such that $|\sigma(x_1, \dots, x_i + \xi_i, \dots, t) - \sigma(x_1, \dots, x_i, \dots, t)| < \varepsilon$ provided $|\xi_i| < \delta_i$. Now there exists a number τ , such that $\sigma(x_1, \dots, x_i + \xi_i, \dots, t) = \sigma(x_1, \dots, x_i, \dots, t + \tau)$, in virtue of the possibility of a reversible adiabatic transition between the states implied in this equation. Here τ tends continuously to zero as ξ_i tends to zero, since in the transition referred to the external work done on Σ_0 tends to zero as ξ_i tends to zero [cf. b) of this section]. Hence one needs only to show that for any ε a positive quantity δ can be chosen such that $|\sigma(x_1, \dots, t + \tau) - \sigma(x_1, \dots, t)| < \varepsilon$ provided $|\tau| < \delta$, i.e. that σ is a continuous function of t . In the case of the entropy function as here defined, the continuity of σ *qua* function of t however follows immediately by considering the sequence of transitions contemplated at the end of part a) of this section.

7. The principle of increase of entropy

Every adiabatic transition from an arbitrary initial state \mathfrak{S} can occur only in the direction of an *accessible* final state \mathfrak{S}' , so that certainly $s' > s$. Accordingly, *in any transition of Σ_0 the entropy cannot decrease.*

This result is in fact the Principle of Increase of Entropy^{*}. The fact that it has been enunciated with regard to empirical entropy is irrelevant, for the result is unaffected by the substitution of $S(s)$ for s , where S is any monotonically increasing function of s . (It may also be noted that the present section could have followed directly upon section 5.)

8. The empirical entropy of a compound system

Additivity is a well known property of the absolute entropy. It is of interest to note that it is possible at this stage to derive an analogous, though weaker, result with regard to empirical entropy, viz. *the empirical entropy of a compound system depends only upon the empirical entropies of its constituent systems.*

Let Σ' , Σ'' be two systems in states \mathfrak{S}' , \mathfrak{S}'' which when placed in diathermic contact with each other form a compound system Σ in a

^{*} It may seem surprising at first sight that it should be possible to enunciate it in its final form at this stage. It should be noted however that one cannot later lay down the sign of the absolute temperature. The world being as it in fact is, the absolute temperature turns out to be positive. (Cf. the remark at the end of section 3.)

state \mathfrak{S} . Then $t' = t'' = t$. The variables of state of Σ may be taken to be 1. $n' - 2$ configuration coordinates of Σ' and $n'' - 2$ configuration coordinates of Σ'' , which shall be collectively denoted by x'_i and x''_k respectively; 2. the empirical entropies s' and s'' of Σ' and Σ'' ; 3. the common empirical temperature t ; thus $s = \sigma(x'_i, x''_k, s', s'', t)$. Consider now any reversible transition of Σ in which all the x'_i and x''_k , and t may vary arbitrarily whilst s' and s'' are kept constant. Then Σ' and Σ'' are themselves undergoing adiabatic transitions and therefore the transition of Σ is adiabatic, whence s remains constant in the course of it. σ therefore cannot depend upon x'_i, x''_k, t , which is the stated result. (Notice that it is not used hereafter.)

9. Empirical entropy and heat

a) It is an immediate consequence of the process of ordering (section 5) that reversible adiabatic transitions are characterised by an *algebraic* relation of the form

$$s = \sigma(x_r, t) = \text{const.} \quad (9.1)$$

On the other hand, it is a direct consequence of the First Law* that such transitions are subject to a differential relation

$$dQ (\equiv dU + \Sigma P_i dx_i) = 0, \quad (9.2)$$

The P_i being the generalised forces, as usual. A close connection between dQ and ds may therefore be expected.

Consider therefore a reversible (quasi-static) transition of Σ which is not necessarily adiabatic. In an infinitesimal part of it the empirical entropy will change by ds whilst the heat absorbed by Σ is dQ . Then $ds = 0$ whenever $dQ = 0$, or, more precisely (ds and dQ both being linear functions of the differentials dx_r, dt), $ds = 0$ whenever the ratios between the otherwise arbitrary differentials dx_r, dt are such as to make $dQ = 0$. It follows at once** that ds and dQ only differ by a factor, i.e. there exists a function $\lambda(x_r, t)$ such that***

$$dQ = \lambda ds. \quad (9.3)$$

* Notice that if one *postulates* the continuity and single-valuedness of the entropy s (on a suitable scale) then one does not require the First Law at all up to this stage. This is somewhat analogous to the possibility of stating the First Law and developing certain of its consequences *before* the Zeroth Law has been introduced.

In any case, the differentiability of s (on a suitable scale) will be assumed hereafter.

** This is seen most easily by imagining only two at a time of the differentials to be different from zero. If $X_1 dx_1 + X_2 dx_2 = 0$ implies $\Xi_1 dx_1 + \Xi_2 dx_2 = 0$ then $(\Xi_1 - \Xi_2 X_1/X_2) dx_1$ must vanish for arbitrary dx_1 , i.e. one must have $\Xi_1/X_1 = \Xi_2/X_2$. Taking the various coordinates in pairs in this way, the required result follows immediately.

*** That means that the *integrability* of dQ is now established.

b) The empirical entropy may now be determined in a manner somewhat more "practical" than that previously described, namely, by finding any acceptable integrating denominator λ of dQ , the function λ being called acceptable if the resulting function $s = \int dQ/\lambda$ is a monotonically increasing function of t for arbitrary constant x_r . The empirical entropy of any state \mathfrak{S}' may then be adopted to be

$$s' = \int dQ/\lambda + s, \quad (9.4)$$

where s is the arbitrarily fixed entropy of a standard state \mathfrak{S} , the integral being extended over any reversible transition connecting \mathfrak{S} and \mathfrak{S}' .

c) It may be thought a little strange that from amongst all possible integrating denominators of dQ one has to select above one of the class called acceptable. However, it is evident that in any treatment based upon the Principle of CARATHÉODORY such a choice is implicit at some stage. When one considers CARATHÉODORY's own proof of the Principle of Increase of Entropy it is seen that the argument leans heavily upon the existence of some function which is constant in any reversible adiabatic transition. Now, if S is one such function, then so is $s = f(S)$, where f is an *arbitrary* function of its argument. It would therefore seem at first sight to be possible to destroy the monotonic nature of the entropy change in irreversible adiabatic transitions by an appropriate choice of f . However, suppose that the integrating denominator which leads to S is everywhere positive. Then, if in a monotonic change of S ds changes sign at S_0 say, the integrating denominator which leads to s will be discontinuous at S_0 , which is not permissible. The notion of an acceptable integrating denominator λ must therefore be introduced, unless in some way the sign of λ has already been definitely fixed either explicitly or implicitly. This is in fact done in CARATHÉODORY's method since the integrating denominator is there chosen uniquely by a method involving consideration of a compound system, after the fashion of section 10 below. Section 9b is in no way essential to the argument, and if desired one may simply omit it.

10. Absolute entropy and absolute temperature

The "absoluteness" of the absolute temperature function T refers to the fact that, given systems $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots$ of any kind (whose temperatures are measured by the same thermometer, i.e. on the same empirical scale t , whatever it may happen to be), then *every one* of the dQ_1, dQ_2, \dots becomes a total differential upon division by the *same* function $T(t)$. Accordingly it is appropriate* to return to the state of affairs of section 8.

* The following is a simplified version of the usual expositions, which seem to be unnecessarily involved at certain points.

The First Law taken in conjunction with (9.3) yields

$$\lambda' ds' + \lambda'' ds'' = \lambda ds, \quad (10.1)$$

since Σ is of course a system in its own right, whose dQ possesses an integrating denominator λ , according to the result of section 9. Consistently with the result of section 8 eq. (10.1) shows that s and therefore λ'/λ and λ''/λ are functions of s' , s'' only.

Now λ' can of course depend at most upon x'_i, t, s' . Its dependence upon the x'_i is however excluded since in the contrary case λ would have to depend on them (viz. so that λ'/λ will not depend on them); but in that case, keeping in mind that λ'' does *not* depend on the x'_i , λ''/λ would then necessarily depend on the x'_i also, which violates the previous result. Hence λ', λ'' depend at most upon s', t and s'', t respectively. They must indeed depend upon t since otherwise dQ' and dQ'' would themselves be total differentials which in general they are certainly not. The result that $\lambda'(s', t)/\lambda(s', s'', t)$ and $\lambda''(s'', t)/\lambda(s', s'', t)$ are independent of t now implies at once that $\lambda', \lambda'', \lambda$ can depend upon t only through a common factor $T(t)$, i.e.

$$\left. \begin{aligned} \lambda' &= T(t) f'(s') \\ \lambda'' &= T(t) f''(s'') \\ \lambda &= T(t) f(s', s''). \end{aligned} \right\} \quad (10.2)$$

One may then introduce new functions S' and S'' :

$$S'(s') = \int f'(s') ds', \quad S''(s'') = \int f''(s'') ds'', \quad (10.3)$$

so that

$$dQ' = T dS' \quad \text{and} \quad dQ'' = T dS''. \quad (10.4)$$

At the same time, introducing S', S'' in place of s', s'' ,

$$f ds = dS' + dS'' = d(S' + S''), \quad (10.5)$$

which shows that s and f must be functions only of $S' + S''$. One may therefore define a function

$$S = \int f ds \quad (10.6)$$

whence

$$S = S' + S''. \quad (10.7)$$

The function $T(t)$ is the *absolute temperature function**. Its characteristic feature has now been demonstrated, namely its property of

* In place of $\lambda' = T f'$ in (10.2) one may write $\lambda' = (CT)(f'/C)$, where C is any constant. This is here regarded as understood. In fact the *sign* of C must be so chosen that in an irreversible transition of Σ'_0 alone S' increases. Then $T(t)$ turns out positive (see footnote 22 and the end of section 3). In the usual expositions C is chosen so as to make T positive: it then turns out that an irreversible transition of Σ'_0 is accompanied by an *increase* in S' .

acting as a *universal* integrating denominator, as referred to at the beginning of this section.

S' , S'' and S are the *absolute entropies* of Σ' , Σ'' and Σ respectively. The qualification "absolute" is of course different from its connotation above: it merely expresses the fact that for any given system one particular unique function (scale) has been selected from all possible empirical entropy functions by the use of a specifically defined integrating denominator, viz. $T(t)$. But it may also be noted that additivity of entropy will obtain only for *absolute* entropy.

11. An example

a) Numerous conversations, especially with non-specialists in the field, have convinced me that considerable confusion still exists with regard to the definitions of absolute temperature and related concepts. It may therefore be appropriate to give in this section an example which, though somewhat artificial, is non-trivial. The confusion referred to arises from the tendency of some writers to define absolute temperature first in terms of the perfect gas; it is then introduced again in the context of the Second Law, and the *appearance* of two distinct definitions of the absolute temperature is easily created in the reader's mind. EPSTEIN for instance proceeds in this way¹⁵. He defines a perfect gas as one which obeys BOYLE'S and CHARLES'S LAWS. However, his formula

$$V = V_0(1 + \alpha t) \quad (11.1)$$

is a *definition* of a certain temperature scale: CHARLES'S Law merely implies that (at sufficiently low pressures) consistent readings will be obtained by means of a gas thermometer using different gases as thermometric substances if the same value of α be adopted in each case. It is however perfectly possible to imagine a class of substances obeying BOYLE'S Law, and CHARLES'S Law in the stated sense, for which the temperature scale

$$T^*(t) = \alpha^{-1} + t \quad (11.2)$$

will diverge widely from the absolute temperature $T(t)$; it is only necessary that the specific heat at constant volume, say, depend sufficiently strongly upon the volume V . In this respect there seems to exist some genuine confusion. All these and other difficulties will be avoided if in the development of thermodynamics the introduction of perfect gases at an early stage is avoided altogether. The absolute temperature is then to be defined once and for all only as it arises as a consequence of the Second Law.

b) Consider then for example a substance which has the following properties:

1. It obeys BOYLE'S Law

$$PV = \text{const} \quad (t \text{ const}), \quad (11.3)$$

¹⁵ EPSTEIN, P. S.: Textbook of Thermodynamics, chap. 1, pp. 2–8, and chap. 4, p. 74. New York: John Wiley & Sons 1937.

(equation of the family of isothermals). Accordingly the choice of the product PV itself as empirical temperature suggests itself. Hence take

$$t = PV. \quad (11.4)$$

(Note that one certainly does *not have* to adopt this particular scale.)

2. With the chosen temperature scale the energy function U , within the range of values of the variables of state envisaged, shall have been empirically determined to be

$$U = c t / (1 + \mu t) + \mu t^2 \log (V/V_0), \quad (11.5)$$

where μ , V_0 and c are constants, the latter two positive. Then

$$dQ = [2\mu t \log (V/V_0) + c/(1 + \mu t)^2] dt + [(\mu t^2 + t)/V] dV. \quad (11.6)$$

According to the general theory the form on the right hand side of (11.6) must possess an integrating denominator which is solely a function of t . By inspection or otherwise this is easily found to be

$$T(t) = \beta t / (1 + \mu t), \quad (11.7)$$

where β is an arbitrary positive constant. This gives

$$S = \beta^{-1} \{ (1 + \mu t)^2 \log (V/V_0) + c \log [t/(1 + \mu t)] \} + \text{const.} \quad (11.8)$$

The empirical temperature may now be eliminated. Thus

$$T = \beta PV / (1 + \mu PV), \quad (11.9)$$

$$U = (c/\beta) T + \mu T^2 (\beta - \mu T)^{-2} \log (V/V_0), \quad (11.10)$$

$$S = (c/\beta) \log T + \beta (\beta - \mu T)^{-2} \log (V/V_0) + \text{const.} \quad (11.11)$$

If one has a class of substances all members of which obey (11.4), the same thermometer being used throughout, then CHARLES'S Law is obeyed, whilst (11.4), — or equivalently (11.1) with a suitable shift of the origin of t , — defines a temperature scale

$$T^* = \beta PV. \quad (11.12)$$

T and T^* are however entirely different except when $\mu = 0$. (In other words, the product PV is a *direct* measure of the absolute temperature only if the energy U is at most a function of the temperature; and the definition of a classical perfect gas must include the requirement that it possess this property.)

12. Conclusion

Accepting here CARATHÉODORY'S Principle as the most desirable form of the Second Law of Thermodynamics it has been shown how its consequences may be developed by means of largely formal arguments. By drawing immediately upon the full content of the law the need for the introduction of any particular mathematical theorem does not arise.

Although the distinction between integrable and non-integrable linear differential forms (and its physical counterpart) does not now come so clearly into view, the present development steers a middle course between the Scylla of those methods in which "too much attention is paid to the purely mathematical aspects"⁹ and the Charybdis of the "new and strange conceptions, obviously borrowed from engineering" (in the words of BORN¹⁶). Not the least of its virtues is the immediacy, one might almost say obviousness, with which it leads to the Principle of Increase of Entropy.

From a pedagogic point of view, one may in a first introduction omit section 6, 8, and 9b without doing undue violence to the underlying ideas; and the content of section 5a is more easily appreciated if one first associates the states of Σ_0 with the points of a straight line. In section 5a these points are in effect numbered from the start.

¹⁶ BORN, M.: Reference 6, chap. 5, p. 38.

Physics Department, Andhra University, Waltair, India

Diffraction of Light by weak Ultrasonic Fields

By

B. RAMACHANDRA RAO and J. SATYANARAYANA MURTY

With 2 Figures in the text

(Eingegangen am 24. Juni 1958)

Assuming the validity of RAMAN and NATH's simplified theory for small widths of weak sound fields, an elegant and simple method is presented to derive an expression for the intensity of the first order in the case of weak sound fields. Expressions obtained are found to be identical with those of DAVID, and BHATIA and NOBLE. Extending this treatment to the case of diffraction by stationary waves it is shown that the intensity of a first order in this case is half that of the corresponding order for progressive waves and this result has also been verified experimentally.

Introduction

The phenomenon of diffraction of light by ultrasonic waves was successfully explained for the first time by RAMAN and NATH¹. They have made the important assumption that the light rays traverse the medium containing the sound field without deviation and that they undergo only periodic variations in phase. With this assumption that the incident plane wavefront emerges out of the sound field as a corrugated phase wavefront, simple expressions were derived for the intensities of the various diffraction orders. According to this theory, the intensity I_n of the n th order diffraction spectrum is given by the square of the Bessel function $J_n(v)$ where $v = 2\pi\mu L/\lambda$, the notation used being the same as in RAMAN and NATH's original paper. By this simple theory, they could explain away the simultaneous appearance of a number of orders as also the peculiar wandering of intensity among the various orders with the sound amplitude. This theory has also been extended to the case of oblique incidence², but in its simpler form it could not explain the observed asymmetry in the diffraction pattern at oblique incidence. In a subsequent publication, RAMAN and NATH³ generalised this theory by using a scalar wave equation for the propagation of light in a medium disturbed by ultrasonic waves and by reducing it to a set of difference-differential equations for the amplitudes of the diffracted waves. Series solutions of these equations were given by NATH⁴ but BHAGAVANTAM

¹ RAMAN, C. V., and N. S. N. NATH: Proc. Ind. Acad. Sci. A **2**, 406 (1935).

² RAMAN, C. V., and N. S. N. NATH: Proc. Ind. Acad. Sci. A **2**, 413 (1935).

³ RAMAN, C. V., and N. S. N. NATH: Proc. Ind. Acad. Sci. A **3**, 119, 455 (1936).

⁴ NATH, N. S. N.: Proc. Ind. Acad. Sci. A **4**, 222 (1936).

and RAO⁵ found them to be non-convergent for the case of diffraction of light by very high frequency ultrasonic waves.

Subsequently several investigators proposed different theories of diffraction, some of which were particularly useful for explaining diffraction at very high ultrasonic frequencies. Mention may be made here of the theory of RYTOV⁶ which takes into account the amplitude grating also and gives the expression for the n th order diffraction pattern in the form of a Bessel function with a modified value for the parameter v . Following the treatment outlined by BRILLOUIN, DAVID⁷ obtained expressions for the intensities of the first two orders of diffraction for the case of weak sound fields. BHAGAVANTAM and RAO found that these expressions explain satisfactorily the intensity variations in the diffracted light at very high frequencies. Similiar expression for the intensity of the first order was obtained by AGGARWAL⁸, from RAMAN and NATH's generalised theory. Using NATH's expression for the intensity of the first order for normal incidence, MERTEN's⁹ has shown that the intensity of the first order diffraction line for the case of progressive waves is twice that for stationary waves.

More recently BHATIA and NOBLE¹⁰ developed a theory of diffraction by ultrasonic waves claimed to be useful over the whole range of experimental conditions. In the limiting case when $\delta \left(= \frac{2\mu\mu_0\lambda^{*2}}{\lambda^2} \right) \gg 1$, the amplitude expression reduces to a Bessel function agreeing with RAMAN and NATH's simplified theory and when $\delta \ll 1$ the expression for the intensity of the first order is identical with that of DAVID. The one important result of this theory is that it gives a different expression for the intensities of the first two orders at and near the BRAGG angle of incidence. The same result was obtained, subsequently, by PHARISEAU¹¹, starting from RAMAN and NATH's generalised theory also.

In this communication, we present a simple method of deriving an expression for the intensity of the first order of the ultrasonic diffraction pattern for weak progressive sound fields starting from RAMAN and NATH's simplified theory for oblique incidence. By extending this treatment to the case of stationary waves, it is also shown that the intensity of the first order for progressive waves is twice that for stationary waves even at oblique angles of incidence. This latter theoretical

⁵ BHAGAVANTAM, S., and B. R. RAO: Proc. Ind. Acad. Sci. A **28**, 54 (1948).

⁶ RYTOV, S. M.: C. R. Acad. Sci. URSS, **26**, 229 (1936).

⁷ DAVID, E.: Phys. Z. **38**, 587 (1937).

⁸ AGGARWAL, R. R.: Proc. Ind. Acad. Sci. **31**, 417 (1950).

⁹ MERTENS, R.: Proc. Ind. Acad. Sci. A **42**, 195 (1955).

¹⁰ BHATIA, A. B., and W. J. NOBLE: Proc. Roy. Soc. Lond. A **20**, 356, 359 (1953).

¹¹ PHARISEAU, P.: Proc. Ind. Acad. Sci. A **44**, 165 (1956).

result has also been verified experimentally by measuring quantitatively the intensity of the first order obtained by stationary and progressive ultrasonic waves.

Theoretical investigation

The main limitation of RAMAN and NATH's simplified theory is the assumption that the light rays travel the whole length of the sound field without deviation undergoing only phase changes while both experiments and subsequent theories show otherwise. This limitation is avoided in the present investigation by dividing the ultrasonic field into an infinitely

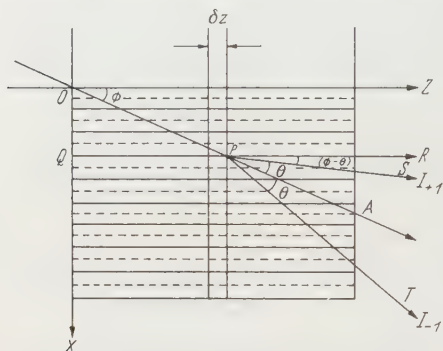


Fig. 1. Coordinate system showing the direction of the sound wave and the direction of the incident light beam and the order diffracted waves

large number of thin segments along the length of the crystal and by considering the contribution of each of these segments to the first order diffraction line. We shall, however, make the important and justifiable assumption that RAMAN and NATH's theory is valid in obtaining the amplitude of the first order diffracted wave due to each of these segments.

We choose 0 the midpoint of the light beam as projected on the incident face of the ultrasonic cell as the origin of coordinates (Fig. 1). The direction of propagation of sound waves is taken to be the $X -$ axis, and the direction perpendicular to this as the $Z -$ axis. Let a beam of plane parallel monochromatic light incident in the $Z - X$ plane be propagated inside the medium at an angle Φ with the Z -axis. We shall assume that Φ is small enough to allow the usual first order approximations for the sine and cosine terms. We also make the assumption that the sound field is so weak that only the first order is present with low intensity and the central order has almost the same intensity as the incident light.

If we consider a plane wavefront of light entering the sound field of a small segment of width δz at any angle of incidence, it emerges as a corrugated wavefront which can be resolved into three plane wavefronts for the purpose of evaluating the intensity of the Fraunhofer diffraction pattern on a distant screen. One of these wavefronts which is very strong corresponds to the central order and proceeds forward in the initial direction undergoing diffraction in successive segments which it encounters before it emerges from the sound field. It can be shown that the other two plane waves, which are very weak, correspond to the first

orders of diffraction and that they proceed inside the sound field at the characteristic diffraction angle without any further appreciable reduction in intensity. As we are considering the case of very weak sound fields, it can be safely assumed that the amplitude of the incident light for each element is the same.

According to RAMAN and NATH's simplitude theory for oblique incidence, the characteristic diffraction angle Θ inside the medium is given by

$$\sin(\Theta + \Phi) - \sin \Phi = \pm \frac{n\lambda}{\mu_0 \lambda^*} \quad (1)$$

and the amplitude of the first order diffraction line is $\frac{\pi\mu\delta z}{\lambda}$ being the first term of the Bessel function $J_1(v)$ for the limiting case of low values of L and Φ . As the contribution of the element δz towards the first order diffraction is the same as that of a plane wavefront proceeding at the characteristic diffraction angle Θ , the average path length traversed by this wavefront may be taken to be the same as that of the ray OPT. The total amplitude of the first order which is due to contributions from all such elements in the total length L of the sound field is obtained by integrating the effect of the various rays of the type OPT along the entire path of the beam, the amplitude of the pencil of diffracted rays from the element δz being taken as $\frac{\pi\mu\delta z}{\lambda}$. Let the incident light wave at the point O be represented by $e^{2\pi i\nu t}$. After traversing the distance OP, the amplitude of the incident light is unaffected but the phase of the wave alters and the amplitude expression for the light incident on the element δz can be written as

$$e^{2\pi i\left(\nu t - \frac{\mu_0 z \sec \Phi}{\lambda}\right)}. \quad (2)$$

After undergoing diffraction in this element the contribution towards the first order diffraction along Θ is given by

$$\frac{\pi\mu\delta z}{\lambda} e^{2\pi i\left(\nu t - \frac{\mu_0 z \sec \Phi}{\lambda}\right)}, \quad (3)$$

which can be written as

$$\frac{\pi\mu\delta z}{\lambda} e^{2\pi i\left[\nu t - \frac{\mu_0 z \sec \Phi}{\lambda} - \frac{\mu_0 (L-z) \sec \Phi}{\lambda}\right]}. \quad (4)$$

when it emerges from the sound field at A. Integral of this expression over the entire length of the sound field gives the amplitude B of the first order diffracted wave.

$$B = \frac{\pi\mu}{\lambda} \int_0^L \left\{ e^{-\frac{2\pi\mu_0}{\lambda} i [\sec \Phi - \sec(\Theta + \Phi)] z} \right\} dz. \quad (5)$$

For the special case when Θ and Φ are small this reduces to

$$B = \frac{\pi\mu}{\lambda} \int_0^L \left\{ e^{\frac{2\pi\mu_0 z}{\lambda} i \left(\frac{\Theta^2}{2} + \Theta\Phi \right)} \right\} dz. \quad (6)$$

Integrating this expression and substituting for the value of Θ for first order from relation (1) we get

$$B_{\pm 1} = \frac{\pi\mu L}{\lambda} \left[\frac{e^{\frac{2\pi\lambda}{\mu_0 \lambda^{*2}} i \left(\frac{1}{2} \pm \frac{\mu_0 \lambda^*}{\lambda} \Phi \right)} - 1}{\frac{2\pi\lambda}{\mu_0 \lambda^{*2}} i \left(\frac{1}{2} \pm \frac{\mu_0 \lambda^*}{\lambda} \Phi \right)} \right]. \quad (7)$$

From this the intensity expression can be written as

$$I_{\pm 1} = \left[\frac{\pi\mu L}{\lambda} \frac{\sin \frac{\pi\lambda L}{\mu_0 \lambda^{*2}} \left(\frac{1}{2} \pm \frac{\mu_0 \lambda^*}{\lambda} \Phi \right)}{\frac{\pi\lambda L}{\mu_0 \lambda^{*2}} \left(\frac{1}{2} \pm \frac{\mu_0 \lambda^*}{\lambda} \Phi \right)} \right]^2. \quad (8)$$

The positive and negative signs correspond to the intensities of the first orders on either side of the central order. It can be easily seen that the I_{+1} order corresponding to the negative sign in the sine function reaches a maximum amplitude $\frac{\pi\mu L}{\lambda}$ for the BRAGG angle Φ given by $\Phi = \frac{\lambda}{2\mu_0 \lambda^*}$ while the I_{-1} order has a low intensity.

At normal incidence this equation reduces to the simple form

$$I_{\pm 1} = [B_{\pm 1}]^2 = \left[\frac{\pi\mu L}{\lambda} \frac{\sin \frac{\pi\lambda L}{2\mu_0 \lambda^{*2}}}{\frac{\pi\lambda L}{2\mu_0 \lambda^{*2}}} \right]^2. \quad (9)$$

It may be noted that the above expressions for the intensities of the first order diffraction lines are identical with those given by DAVID, and BHATIA and NOBLE. It is of interest to note that twice the value of the amplitude ($B_{\pm 1}$) in expression (9) is the value of the parameter v in the Bessel function given by RYTOV for diffraction at normal incidence so that in the case when v is small RYTOV's expression for the first order is identical with this.

The method can now be very easily extended to the case of stationary ultrasonic waves and it can be shown that the intensity expression for the first order in this case is half that of the corresponding expression for the progressive waves. According to RAMAN and NATH's theory¹², the amplitude of the first order diffracted wave for a stationary sound field is given by $J_1(v \sin 2\pi\nu^* t)$ where ν^* is the frequency of the sound wave.

¹² RAMAN, C.V., and N.S.N. NATH: Proc. Ind. Acad. Sci. A **3**, 75 (1936).

Taking $\frac{\pi\mu\delta z}{\lambda} \sin 2\pi\nu^*t$ as the amplitude of the first order in the case of weak sound fields and proceeding as above it can be easily shown that the intensity of the first order is given by

$$I_{\pm 1} = \left[\frac{\pi\mu L}{\lambda} \frac{\sin \frac{\pi\lambda L}{\mu_0\lambda^{*2}} \left(\frac{1}{2} \pm \frac{\mu_0\lambda^*}{\lambda} \Phi \right)}{\frac{\pi\lambda L}{\mu_0\lambda^{*2}} \left(\frac{1}{2} \pm \frac{\mu_0\lambda^*}{\lambda} \Phi \right)} \right]^2 \cdot \sin^2(2\pi\nu^*t). \quad (10)$$

What we experimentally observe is the average intensity and since the time average of $\sin^2(2\pi\nu^*t)$ is $\frac{1}{2}$, it can be seen from relations (8) and (10) that the intensity of the first order diffraction line for stationary sound field is half that for a progressive one provided all the parameters in the relations are the same for both the cases. This aspect of the relation between the intensities of diffraction lines produced by stationary and progressive sound fields was first brought out by MERTENS for the case of normal incidence only, by using NATH's expression for the intensity of the first order.

Experimental study of the ratio of stationary and progressive ultrasonic waves

When stationary and progressive waves of the same frequency are set up in a liquid column using the same piezoelectric crystal excited under the same conditions, it can be assumed that the pressure amplitude and hence the changes in the refractive index in the stationary wave is double that in a progressive wave provided that in the case of stationary wave the reflector used is perfect and the reaction on the crystal due to the reflected wave does not produce any appreciable change in frequency or the output power. Under these conditions it can be shown from relations (8) and (10) that the intensity of the first order diffraction line due to a stationary wave is twice that due to the progressive wave. This result is experimentally verified by measuring the intensities of the $I_{\pm 1}$ first order diffraction line obtained with stationary and progressive sound waves set up in water using the same source of ultrasonic waves for both cases.

The usual DEBY-SEARS optical arrangement is used for obtaining diffraction patterns and an *X*-cut quartz crystal having a fundamental frequency of 2.3 Mc is used for generating ultrasonic waves at its third and fifth harmonics with a conventional HARTLEY oscillator. The intensity of the first order diffraction pattern on either side of the central order is measured by a sensitive photoelectric photometer for different angles of incidence of the light beam obtained by tilting the crystal holder and the results are presented in a graphical form in Fig. 2.

The intensity I_s for the stationary wave and I_p for the progressive wave are plotted in the same figure to enable comparison of both. The intensity scale gives the ratios of the intensities of the first order

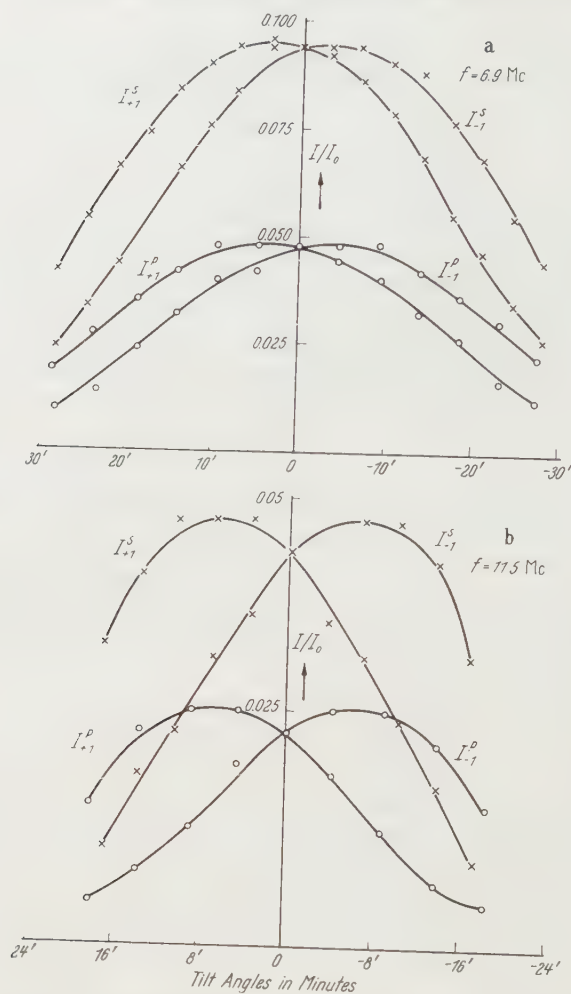


Fig. 2. Curves showing the relation between the intensities of the first order diffraction lines obtained with progressive and stationary Ultrasonic fields, at various angles of light incidence

diffraction line to that of the incident light intensity. It can be easily seen from a comparison of the curves obtained for both the frequencies that the intensity of the first order in case of stationary waves is twice that for the case of progressive waves within the limits of experimental errors. Thus this experimental investigation confirms the theoretical conclusion arrived at earlier.

Discussions

The method of derivation employed in this investigation is simple, and elegant. It has the unique advantage that the first order intensity expressions are obtained without having recourse to complicated and rigorous mathematical treatment as adopted by DAVID and others.

It has already been pointed out that the expressions for the intensity of the first order in the case of diffraction by progressive waves is identical with that of DAVID and others. Thus the correct expressions obtained in this investigation justify the method of derivation which involves the summing of the amplitudes contributed by various elements of the entire ultrasonic beam taking into account the mean path traversed by the rays from each element. This method of integration implicitly involves the assumption of an amplitude grating which is a common feature of experimental observations at high frequencies and large sound field lengths. It also proves the validity of the fundamental assumption on which this derivation is based, namely, that the amplitude expression from RAMAN and NATH's simplified theory for oblique incidence is valid for very small widths of the sound fields. The phase grating concept can therefore be taken to be true only for small lengths of sound fields.

According to BHATIA and NOBLE, the intensity $I_{\pm 1}$ of the first order at BRAGG incidence is given by

$$I_{-1} = \text{Sin}^2 \frac{\pi \mu L}{\lambda}, \quad (11)$$

while in this investigation as well as in that of DAVID, the intensity of the same order is given by $\left(\frac{\pi \mu L}{\lambda}\right)^2$ which is the first order approximation of the relation (11). Hence our expression can be taken as valid as long as the value of $\frac{\pi \mu L}{\lambda}$ is small enough to allow the above first order approximation for the sine function.

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

Retardierte Produkte und Bindungszustände

Von

KURT BAUMANN

(Eingegangen am 18. Juli 1958)

Die Eigenschaften von Feldoperatorprodukten, die retardiert sind bezüglich einer beliebigen Zahl gleichzeitiger Argumente $z_1 \dots z_l$, werden untersucht. Sie treten auf, wenn man ein Produkt $\psi(z_1) \dots \psi(z_l)$ von Feldoperatoren nach einlaufenden Feldern entwickelt. Ihre Vakuum Erwartungswerte lassen sich in der Störungstheorie durch eine Verallgemeinerung der Dysonschen Doppelgraphen charakterisieren. Beliebige Matrixelemente drücken sich beim Vorhandensein von Bindungszuständen durch einzeitig irreduzible Doppelgraphen und die einzeitigen Wellenfunktionen der Zustände aus. Die Neue Tamm-Dancoff-Gleichung ist diesen retardierten Produkten genau so zugeordnet wie die Bethe-Salpeter-Gleichung den zeitlich geordneten Produkten.

1. Einleitung

In der Theorie quantisierter Felder werden in neuerer Zeit neben den zeitlich geordneten Operatorprodukten (T -Produkten) viel die sog. retardierten Produkte (R -Produkte) benützt¹. Sind die T -Produkte der natürliche Ausgangspunkt für das Studium der S -Matrix, so bilden ihn die R -Produkte für die Untersuchung der Eigenschaften der Heisenberg-Operatoren selber: wie die Vakuum Erwartungswerte der T -Produkte die Koeffizienten der Entwicklung der S -Matrix nach den asymptotischen freien Feldern sind, sind die Vakuum Erwartungswerte der R -Funktionen die Koeffizienten der entsprechenden Entwicklung des Feldoperators².

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Graphendarstellung für beliebige Matrixelemente der R -Produkte zu finden, und zwar für den Fall, daß es Bindungszustände in der betrachteten Feldtheorie gibt. Ohne Bindungszustände wurde das Problem von DYSON³ durch Einführung der sog. Doppelgraphen gelöst. Um gebundene Zustände behandeln zu können, erweist es sich — wie zu erwarten war — als nötig, von einer Verallgemeinerung der üblichen R -Produkte auszugehen: nämlich von retardierten Produkten $R(z_1 \dots z_l; x_1 \dots x_n)$, welche für das Studium des Operatorproduktes $\psi(z_1) \dots \psi(z_l)_{z_1^0 = \dots = z_l^0}$ genau dasselbe leisten,

¹ POLKINGHORNE, J. C.: *Nuovo Cim.* **4**, 216 (1956). — *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **53**, 260 (1957). — LEHMANN, H., K. SYMANZIK u. W. ZIMMERMANN: *Nuovo Cim.* **6**, 349 (1957).

² GLASER, V., H. LEHMANN u. W. ZIMMERMANN: *Nuovo Cim.* **6**, 1122 (1957).

³ DYSON, F. J.: *Phys. Rev.* **82**, 428 (1951).

wie $R(z; x_1 \dots x_n)$ für die Untersuchung des Heisenberg-Operators $\psi(z)$. Den Vakuum Erwartungswerten dieser R -Produkte werden wir eine Verallgemeinerung der Dysonschen Doppelgraphen zuordnen. Davon ausgehend, kommen wir zu einer Beschreibung beliebiger Matricelemente durch einzzeitig irreduzible Doppelgraphen und einzzeitige Wellenfunktionen. Als Spezialfall unseres allgemeinen Ergebnisses erhalten wir die Neue Tamm-Dancoff-Gleichung.

Es scheint nützlich, die Analogie der Eigenschaften der R -Produkte mit den entsprechenden einfacheren Eigenschaften der T -Produkte herauszustellen. Wir schicken daher zunächst eine Ableitung schon bekannter Ausdrücke für die Matricelemente von T -Produkten voraus und versuchen, die Parallelen so augenfällig wie möglich zu machen.

Der kompakteren Schreibweise wegen werden alle Formeln nur für ein einziges, skalares, neutrales Feld hingeschrieben. Das Abgehen von diesem Spezialfall bringt keinerlei neue Schwierigkeiten mit sich.

2. Matricelemente von T -Produkten

Die Matricelemente der T -Produkte, definiert als

$$T(x_1 \dots x_n) = \sum_{i_1 \dots i_n} \Theta(x_{i_1} - x_{i_2}) \dots \Theta(x_{i_{n-1}} - x_{i_n}) \cdot \psi(x_{i_1}) \dots \psi(x_{i_n}) \quad (1)$$

genügen Reduktionsformeln wie

$$\left. \begin{aligned} &(\Omega, T(x_1 \dots x_n) \Phi_{\text{ein}}^k) (\Phi^k, T(\eta, -\eta) \Omega) \\ &= -i(2\pi)^{-3} \int d\gamma e^{i k \gamma} (\square_\gamma - M^2) \langle T(x_1 \dots x_n, \gamma + \eta, \gamma - \eta) \rangle_0, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} &(\Omega, T(\eta, -\eta) \Phi^k) (\Phi_{\text{aus}}^k, T(x_1 \dots x_n) \Omega) \\ &= -i(2\pi)^{-3} \int d\gamma e^{-i k \gamma} (\square_\gamma - M^2) \langle T(x_1 \dots x_n, \gamma + \eta, \gamma - \eta) \rangle_0. \end{aligned} \right\} \quad (2a)$$

Φ^k bedeutet einen diskreten Zustand mit dem Energieimpulsvektor k , $k^2 = -M^2$, mit der Eigenschaft

$$(\Omega, \psi(x) \psi(y) \Phi^k) \equiv 0, \quad \text{aber} \quad (\Omega, \psi(x) \Phi^k) \equiv 0.$$

Um (2) und (2a) zu beweisen⁴, verwendet man die Tatsache, daß

$$\begin{aligned} T(x_1 \dots x_n y_1 y_2) &= T(x_1 \dots x_n) T(y_1 y_2), & y_i^0 < x_k^0, \\ &= T(y_1 y_2) T(x_1 \dots x_n), & y_i^0 > x_k^0 \end{aligned}$$

und daß

$$\begin{aligned} \lim_{y^0 = \pm \infty} \frac{1}{i} \int d^3 y \frac{e^{i k \gamma}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \frac{\overleftrightarrow{\partial}}{\partial y^0} T(y + \eta, y - \eta) \\ = (\Phi^k, T(\eta, -\eta) \Omega) B_{\text{aus(ein)}}^k \dagger, \quad k^0 > 0, \end{aligned}$$

wobei B_{aus}^k der Vernichtungsoperator eines auslaufenden Teilchens mit dem Energieimpulsvektor k ist:

$$\Phi_{\text{aus}}^k = B_{\text{aus}}^k \dagger \Omega.$$

⁴ ZIMMERMANN, W.: Phys. Rev. (im Druck).

Die Umformung des Oberflächenintegrals in ein Volumintegral erfolgt wie beim Beweis der Reduktionsformeln für einfache Zustände⁵.

Dem Vakuum Erwartungswert $\langle T(x_1 \dots x_n) \rangle_0$ entsprechen störungstheoretisch alle Feynman-Graphen mit n in den Punkten $x_1 \dots x_n$ blind endenden Linien. Ferner gilt

$$\left. \begin{aligned} \langle T(x_1 x_2 y_1 y_2) \rangle_0 = & -\Delta_F(x_1 - y_1) \Delta_F(x_2 - y_2) - \\ & -\Delta_F(x_1 - y_2) \Delta_F(x_2 - y_1) + \sum_G \int d u_1 d u_2 L_G(x_1 x_2 u_1 u_2) \times \\ & \times \langle T(u_1 u_2 y_1 y_2) \rangle_0, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} \langle T(x_1 \dots x_n y_1 y_2) \rangle_0 = & \sum_G \int d u_1 d u_2 L_G(x_1 \dots x_n u_1 u_2) \times \\ & \times \langle T(u_1 u_2 y_1 y_2) \rangle_0, \quad n > 2, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

wobei G alle Graphen mit n in den Punkten $x_1 \dots x_n$ blind endenden Linien und mit zwei äußeren Punkten u_1, u_2 durchläuft, die mehrzeitig irreduzibel sind⁶; L_G ist der einem Graphen G zugeordnete analytische Ausdruck. Die Richtigkeit von (3) und (4) ist leicht einzusehen: Die reduzierbaren Graphen werden aus den irreduzierbaren durch Anfügen aller Zweiteilchengraphen erzeugt.

Setzen wir (3), (4) in (2) ein, so können wir bei der Integration

$$\left. \begin{aligned} & -i(2\pi)^{-3} \int d y e^{i k y} (\square_y - M^2) \langle T(x_1, x_2, y + \eta, y - \eta) \rangle_0 \\ & = (\Omega, T(x_1 x_2) \Phi^k) (\Phi^k, T(\eta, -\eta) \Omega) \end{aligned} \right\} \quad (2')$$

verwenden, also den Spezialfall von (2) für $n=2$, und bekommen

$$\left. \begin{aligned} & (\Omega, T(x_1 \dots x_n) \Phi^k) \\ & = \sum_G \int d u_1 d u_2 L_G(x_1 \dots x_n u_1 u_2) (\Omega, T(u_1 u_2) \Phi^k). \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Diese Formel für $(\Omega, T(x_1 \dots x_n) \Phi^k)$ wurde schon früher angegeben⁷. Für $n=2$ ist sie identisch mit der Bethe-Salpeter-Gleichung⁸.

⁵ LEHMANN, H., K. SYMANZIK u. W. ZIMMERMANN: *Nuovo Cim.* **1**, 425 (1955).

⁶ Alle hier im Zusammenhang mit Graphen benützten Begriffe werden erklärt bei W. ZIMMERMANN [*Nuovo Cim.* **11**, Suppl., 43 (1954), Anhang über Graphentechnik].

⁷ ZIMMERMANN, W.: *Nuovo Cim.* **11**, Suppl., 43 (1954). — MANDELSTAM, S.: *Proc. Roy. Soc., Lond., Ser. A* **233**, 248 (1955).

⁸ Die Summe in (5) wird im allgemeinen nicht konvergieren. Aus den L_G lassen sich ja gewiß auf viele Weisen Folgen herausgreifen, welche das nicht konvergierende $\langle T(v_1 v_2 w_1 w_2) \rangle_0$ enthalten. Dies bildet wohl keine ernsthafte Schwierigkeit, falls etwa nur die ersten $L_G(x_1 x_2 u_1 u_2)$ einer Bindung fähig sind, wie man es in der Nähe jenes Wertes der Kopplungskonstanten erwarten kann, bei welchem erstmals Bindung eintritt. In diesem Fall erscheint eine schrittweise Lösung möglich, indem man gewisse Gesamtheiten von $L_G(x_1 \dots x_n u_1 u_2)$ unter Verwendung der $\langle T(v_1 v_2 w_1 w_2) \rangle_0$ niedrigerer Näherung aufsummiert. Das Problem ist von der Bethe-Salpeter-Gleichung her bekannt. Siehe EDEN, R. J.: *Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A* **219**, 516 (1953).

Die Verallgemeinerung von (5) auf beliebige Matricelemente $(\Phi_{\text{aus}}, T(x_1 \dots x_n) \Psi_{\text{ein}})$, insbesondere also auch auf $(\Phi_{\text{aus}}, \Psi_{\text{ein}})$, läßt sich, von den entsprechenden Verallgemeinerungen von (2), (2a) und (4) ausgehend, sofort hinschreiben.

3. Matricelemente verallgemeinerter R-Produkte

Die R-Produkte werden definiert durch

$$R(z_1 \dots z_l; x_1 \dots x_n) = \left. \begin{aligned} & (-i)^n \sum_{i_1 \dots i_n} \Theta(z^0 - x_{i_1}^0) \dots \Theta(x_{i_{n-1}}^0 - x_{i_n}^0) \times \\ & \quad \cdot [\dots [\psi(z_1) \dots \psi(z_l), \psi(x_{i_1}) \dots \psi(x_{i_n})], \\ & \quad z^0 = z_1^0 = \dots = z_l^0; \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

sie sind nicht definiert für ungleiche Zeitkomponenten der Argumente vor dem Strichpunkt.

Um Reduktionsformeln für die Matricelemente der R-Produkte zu erhalten, lassen wir zwei Argumente y_1^0, y_2^0 gegen $-\infty$ gehen, so daß

$$R(z_1 \dots z_l; x_1 \dots x_n y_1 y_2) \rightarrow \left. \begin{aligned} & -R(z_1 \dots z_l; x_1 \dots x_n) T(y_1 y_2) - \\ & \quad - \tilde{T}(y_1 y_2) R(z_1 \dots z_l; x_1 \dots x_n) + \\ & \quad + \psi(y_1) R(z_1 \dots z_l; x_1 \dots x_n) \psi(y_2) + \\ & \quad + \psi(y_2) R(z_1 \dots z_l; x_1 \dots x_n) \psi(y_1), \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

wobei

$$\tilde{T}(x_1 \dots x_n) = \sum \Theta(x_{i_1} - x_{i_{n-1}}) \dots \Theta(x_{i_2} - x_{i_1}) \psi(x_{i_1}) \dots \psi(x_{i_n}).$$

Zu

$$\lim_{y_0 \rightarrow -\infty} \int d^3 y \frac{e^{iky}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \frac{\overleftrightarrow{\partial}}{\partial y^0} \langle R(z_1 \dots z_l; x_1 \dots x_n, y + \eta, y - \eta) \rangle_0$$

liefert daher nur die erste oder die zweite Zeile von (7) einen Beitrag, je nachdem, ob k^0 positiv oder negativ ist. Das Flächenintegral läßt sich durch ein Volumenintegral ausdrücken und man erhält

$$\left. \begin{aligned} & (\Omega, R(z_1 \dots z_l; x_1 \dots x_n) \Phi_{\text{ein}}^k) (\Phi^k, T(\eta, -\eta) \Omega) \\ & - (2\pi)^{-3} \int d^3 y e^{iky} (\square_y - M^2) \langle R(z_1 \dots z_l; x_1 \dots x_n, y + \eta, y - \eta) \rangle_0, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} & (\Omega, \tilde{T}(\eta, -\eta) \Phi^k) (\Phi_{\text{ein}}^k R(z_1 \dots z_l; x_1 \dots x_n) \Omega) \\ & = (2\pi)^{-3} \int d^3 y e^{-iky} (\square_y - M^2) \langle R(z_1 \dots z_l; x_1 \dots x_n, y + \eta, y - \eta) \rangle_0. \end{aligned} \right\} \quad (8a)$$

In der Störungstheorie ist dem Vakuum Erwartungswert $\langle R(z; x_1 \dots x_n) \rangle_0$ die Gesamtheit aller Dysonschen Doppelgraphen mit $n+1$ in den Punkten $z \dots x_n$ blind endenden Linien zugeordnet³. Um eine graphische Darstellung von $\langle R(z_1 z_2; x_1 \dots x_n) \rangle_0$ zu finden, gehen wir

aus von der Beziehung⁹

$$\left. \begin{aligned} R(z_1 z_2; x_1 \dots x_n) \\ = \sum_{i_1 \dots i_n} \sum_{k=0}^n \frac{1}{k!(n-k)!} \cdot R(z_1; x_{i_1} \dots x_{i_k}) R(z_2; x_{i_{k+1}} \dots x_{i_n}). \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Für den Vakuumerwartungswert folgt

$$\left. \begin{aligned} \langle R(z_1 z_2; x_1 \dots x_n) \rangle_0 &= \sum_{i_1 \dots i_n} \sum_{k=0}^n \sum_{l=0}^{\infty} \frac{i^l}{k!(n-k)!} \times \\ &\times \int (\square_{\xi_1} - m^2) \dots (\square_{\xi_l} - m^2) \langle R(z_1; x_{i_1} \dots x_{i_k} \xi_1 \dots \xi_l) \rangle_0 \times \\ &\times \Delta^{(+)}(\xi_1 - \eta_1) \dots \Delta^{(+)}(\xi_l - \eta_l) (\square_{\eta_1} - m^2) \dots (\square_{\eta_l} - m^2) \times \\ &\times \langle R(z_2; x_{i_{k+1}} \dots x_{i_n}) \rangle_0 d\xi_1 \dots d\xi_l d\eta_1 \dots d\eta_l. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Aus dieser Gleichung liest man die graphische Darstellung der $\langle R(z_1 z_2; x_1 \dots x_n) \rangle_0$ ab. Die Vorschrift lautet: Suche alle Graphen mit $n+2$ in den Punkten $z_1, z_2, x_1 \dots x_n$ blind endenden Linien auf; zeichne, von z_1 und z_2 ausgehend, eine Anzahl von Linien doppelt, so daß zwei einander nicht berührende Figuren aus Doppellinien entstehen; beide Figuren müssen einfach zusammenhängend sein; jeder (innere oder äußere) Punkt muß von mindestens einer Doppellinie getroffen werden; füge zu allen Doppelgraphen dieser Art noch jene hinzu, bei welchen nur eine einzige Figur aus Doppellinien, von z_1 ausgehend, vorhanden ist, welche alle Punkte außer z_2 trifft, und umgekehrt.

Für $\langle R(z_1 \dots z_l; x_1 \dots x_n) \rangle_0$ erhält man die sinngemäße Verallgemeinerung der angegebenen Regel, wenn man von⁹

$$\left. \begin{aligned} R(z_1 \dots z_l; x_1 \dots x_n) \\ = \sum_{i_1 \dots i_n} \sum_{k=0}^n \frac{1}{k!(n-k)!} \cdot R(z_1 \dots z_{l-1}; x_{i_1} \dots x_{i_k}) R(z_l; x_{i_{k+1}} \dots x_{i_n}) \end{aligned} \right\} \quad (9')$$

ausgeht.

Doppelgraphen der hier beschriebenen Art kommen offenbar auch als Teile von einzigartig reduzierbaren gewöhnlichen Doppelgraphen vor. Aber auch die Übersetzung der Graphenelemente in mathematische Ausdrücke ist in beiden Fällen die gleiche. Nichttrivial ist diese Behauptung nur für Einfachlinien, und hier wieder nur für solche, welche die beiden Doppellinienmuster von $\langle R(z_1 z_2; x_1 \dots x_n) \rangle_0$ verbinden. Ihnen entsprechen die $\Delta^{(+)}(\xi_1 - \eta_1) \dots \Delta^{(+)}(\xi_l - \eta_l)$ in (10). Bei gewöhnlichen Doppelgraphen entstehen diese Linien durch l -malige Kontraktion eines Ausdruckes $\psi(\xi_{h_1}) \dots \psi(\xi_{h_l}) \psi(\eta_{j_1}) \dots \psi(\eta_{j_l})$, der ebenfalls lauter $\Delta^{(+)}(\xi_i - \eta_i)$ liefert.

⁹ NISHIJIMA, K.: Progr. Theor. Phys. **17**, 765 (1957).

Nunmehr läßt sich leicht folgende Beziehung beweisen:

$$\left. \begin{aligned} &\langle R(z_1 \dots z_l; x_1 \dots x_n y_1 y_2) \rangle_0 \\ &= \sum_D \int d^3 u_1 d^3 u_2 dt L_D(z_1 \dots z_l; x_1 \dots x_n u_1 u_2)_{u_i^0=t} \times \\ &\quad \times \langle R(u_1 u_2; y_1 y_2) \rangle_0 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

für beliebige l, n außer $l=2, n=0$; in diesem Fall gilt

$$\left. \begin{aligned} &\langle R(z_1 z_2; y_1 y_2) \rangle_0 = \Delta_R(z_1 - y_1) \Delta_R(z_2 - y_2) + \\ &\quad + \Delta_R(z_1 - y_2) \Delta_R(z_2 - y_1) + \sum_D \int d^3 u_1 d^3 u_2 dt \times \\ &\quad \times L_D(z_1 z_2; u_1 u_2)_{u_i^0=t} \langle R(u_1 u_2; y_1 y_2) \rangle_0. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

D durchläuft alle zu den Argumenten von L_D gehörenden Doppelgraphen, die bezüglich der Punkte u_1, u_2 einzeitig irreduzibel sind.

Um die Richtigkeit dieser Gleichungen einzusehen, beachten wir, daß die rechten Seiten jeweils auf die richtigen Graphen führen: Die durch die Irreduzibilitätsforderung an D ausgeschlossenen Doppelgraphen werden durch das Anfügen von $R(u_1 u_2; y_1 y_2)$ gerade wiedererzeugt.

Setzen wir nun (11), (12) in (8) ein, dann können wir den Spezialfall von (8) für $n=0$,

$$\left. \begin{aligned} &(2\pi)^{-3} \int d^3 y e^{i k y} (|_{\text{...}} M^2) \langle R(z_1 z_2; y + \eta, y - \eta) \rangle_0 \Big\} \\ &= (\Omega, \psi(z_1) \psi(z_2) \Phi^k) (\Phi^k, T(\eta, -\eta) \Omega), \end{aligned} \right\} \quad (8')$$

verwenden und erhalten

$$\left. \begin{aligned} &(\Omega, R(z_1 \dots z_l; x_1 \dots x_n) \Phi^k) \\ &= \sum_D \int d^3 u_1 d^3 u_2 dt L_D(z_1 \dots z_l; x_1 \dots x_n u_1 u_2) \times \\ &\quad \times (\Omega, \psi(u_1) \psi(u_2) \Phi^k)_{u_i^0=t}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Für $l=2, n=0$ wird die linke Seite von (13) gleich $(\Omega, \psi(z_1) \times \psi(z_2) \Phi^k)_{z_1^0=z_2^0}$, die Beziehung wird in diesem Fall identisch mit der Neuen Tamm-Dancoff-Gleichung im Koordinatenraum¹⁰.

Die Verallgemeinerung auf beliebige Matricelemente der Art $(\Phi_{\text{ein}}, R(z_1 \dots z_l; x_1 \dots x_n) \Psi_{\text{ein}})$ und speziell $(\Phi_{\text{ein}}, \psi(z_1) \dots \psi(z_l) \Psi_{\text{ein}})_{z_1^0=\dots=z_l^0}$ ist evident. L_D ist in diesem Fall durch einen Ausdruck zu ersetzen, dessen zugeordneter Doppelgraph bezüglich so vieler Punktepaare einzeitig irreduzibel ist, wie gebundene Teilchen in Φ_{ein} und Ψ_{ein} vorhanden sind; für jedes äußere Linienpaar ist eine einzeitige Wellenfunktion einzusetzen.

Herrn Dr. K. SYMANZIK bin ich für wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet.

¹⁰ In dieser Gestalt wurde die Neue Tamm-Dancoff-Gleichung angegeben und in unterster Näherung bewiesen von W. ZIMMERMANN [Nuovo Cim. **11**, 577 (1954)].

Aus dem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

Spektrum und Zeeman-Effekt des dreiwertigen Thuliums im Thulium-Äthylsulfat*

Von

U. JOHNSEN

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 3. Juli 1958)

Das Absorptionsspektrum des dreiwertigen Thulium-Ions im hexagonalen $\text{Tm}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und in isomorphen, verdünnten Mischkristallen wird zwischen 8000 und 4500 Å im polarisierten Licht mit hoher Dispersion bei 4,2 und 80 °K untersucht.

Aus der Anzahl und Polarisation der Linien und aus ihrem Zeeman-Effekt werden die Symmetriequantenzahlen $\bar{\mu}$ der beobachteten Komponenten der Terme abgeleitet und schließlich die Drehimpulsquantenzahlen J , L und S der Terme bestimmt. Die vier beobachteten Liniengruppen entsprechen den Übergängen

$$\begin{array}{lll} {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4 & \text{bei} & \tilde{\nu} = 12\,700 \text{ cm}^{-1}, \\ {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_3 & \text{bei} & \tilde{\nu} = 14\,455 \text{ cm}^{-1}, \\ {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_2 & \text{bei} & \tilde{\nu} = 15\,080 \text{ cm}^{-1}, \\ {}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4 & \text{bei} & \tilde{\nu} = 21\,300 \text{ cm}^{-1}. \end{array}$$

Im elektrischen Kristallfeld verbotene Übergänge werden durch starke äußere Magnetfelder erzwungen. Einige Terme und Übergänge sind durch Resonanzkopplung zwischen den Tm-Ionen stark verbreitert und zeigen eine Kristallhyperfeinstruktur. In diesen Fällen können die Terme und ihr Zeeman-Effekt nur bei extremer Verdünnung durch das Einatommodell beschrieben werden.

I. Einleitung

Das Spektrum des dreiwertigen Thulium-Ions ist schon mehrfach untersucht worden [1 bis 7], jedoch experimentell bisher immer nur mit kleiner Dispersion. So konnte im allgemeinen die Kristallfeldaufspaltung der Elektronenterme nicht restlos aufgelöst werden.

Für eine theoretische Analyse des Spektrums, insbesondere zur Bestimmung der Drehimpuls-Quantenzahlen J der Tm^{+++} -Terme ist somit eines der wichtigsten experimentellen Bestimmungsstücke nicht ausreichend bekannt. Deshalb bestehen zwischen den bisher angegebenen Deutungen starke Widersprüche.

Im folgenden wird eine neue Deutung auf Grund der Bestimmung von Kristallfeldaufspaltung und Zeeman-Effekt der Thulium-Terme im Äthylsulfat vorgeschlagen, die auf Messungen mit großer Dispersion bei tiefen Kristalltemperaturen beruht.

* Teil einer Darmstädter Dissertation, D 17.

II. Experimentelles

Untersucht wurden:

1. Einkristalle des hexagonalen Äthylsulfates $\text{Tm}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.
2. Mischkristalle von Erbium-Thulium-Äthylsulfat



mit einem geschätzten Verhältnis von 1:100 zwischen Thulium und Erbium.

3. Mischkristalle von Ytterbium-Thulium-Äthylsulfat $\text{Yb (Tm)} (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ mit einem Verhältnis von 1:10 zwischen Thulium und Ytterbium.

Das untersuchte Thulium war sehr rein. Spektroskopisch wurden außer sehr geringen Beimengungen des Nachbarelementes Erbium keine anderen Verunreinigungen festgestellt.

Alle untersuchten Kristalle sind isomorph. Die Punktsymmetrie am Ort des Thulium-Ions ist C_{3h} [8 bis 10]. Das hier wirksame elektrische Kristallfeld hat als einziges Symmetrieelement eine sechszählige Inversionsachse I_6^2 parallel zur optischen Achse = z — Achse der Kristalle.

Die Spektren wurden mit der schon früher [10] beschriebenen experimentellen Anordnung bei Kristalltemperaturen von 4,2 °K und etwa 80 °K photographiert. Das außen angelegte homogene Magnetfeld erreichte Feldstärken bis 27000 Oe.

III. Theoretische Hilfsmittel

Die für die Deutung der Spektren herangezogenen Hilfsmittel sind hier zur besseren Übersicht noch einmal kurz zusammengefaßt, obwohl sie an anderer Stelle [11] bis [16] ausführlich dargestellt sind.

Das Thulium-Ion hat, abgesehen von abgeschlossenen Schalen, die Konfiguration $4f^{12}$. Die möglichen Terme [17] sind die vier Singulets 1S_0 ; 1D_2 ; 1G_4 ; 1I_6 und die drei Triplets $^3P_{0,1,2}$; $^3F_{2,3,4}$; $^3H_{4,5,6}$. Der Grundterm ist 3H_6 [18].

Die $(2J+1)$ -fache Entartung der Terme des freien Ions wird im elektrischen Kristallfeld weitgehend aufgehoben. Die dabei im Kristall entstehenden Kristallfeldkomponenten werden bei der vorliegenden Symmetrie des Kristallfeldes durch die Quantenzahlen

$$\bar{\mu} = 0, \pm 1, \pm 2, 3$$

gekennzeichnet.

Zustände mit $\bar{\mu} = 0$ und $\bar{\mu} = 3$ sind einfach, während zu $\bar{\mu} = \pm 1$ bzw. $\bar{\mu} = \pm 2$ Kramerssche Dubletts gehören.

Bei Werten der Drehimpulsquantenzahl J kleiner als 3 ist in einer Störungsrechnung erster Näherung die Kristallquantenzahl $\bar{\mu}$ identisch mit der magnetischen Quantenzahl M . Für höhere J -Werte ist M nicht mehr immer definiert, da das Kristallfeld Zustände mit verschiedenem M durchmischt, und zwar in einem Kristallzustand mit vorgegebenem $\bar{\mu}$ jeweils alle M -Werte, die der Symmetriebedingung

$$M \equiv \bar{\mu} \pmod{6} \quad (1)$$

genügen.

Nach dieser grundlegenden Beziehung läßt sich leicht angeben, wieviele von den $2J + 1$ Kristallfeldkomponenten bei gegebenem J zu den verschiedenen $\bar{\mu}$ -Werten gehören [16]. Die Anzahl der beobachteten Komponenten mit gleichem $\bar{\mu}$ gibt also einen Hinweis auf J . Hier- von wird später mehrfach Gebrauch gemacht.

Für strahlende Übergänge zwischen zwei Termen i und k gelten folgende Auswahlregeln [16], wenn die z -Achse in die Symmetrieachse I_6^z gelegt wird:

1. Bei elektrischer Dipolstrahlung ist

$$\begin{aligned} (P_x \pm iP_y)_{ik} &\neq 0 \quad \text{nur, wenn} \quad \Delta\bar{\mu} = \pm 2, \pm 4. \\ (P_z)_{ik} &\neq 0 \quad \text{nur, wenn} \quad \Delta\bar{\mu} = \pm 3. \end{aligned} \quad (2)$$

Keine Auswahlregeln für J , s. [19].

2. Bei magnetischer Dipolstrahlung ist:

$$\left. \begin{aligned} (M_x \pm iM_y)_{ik} &\neq 0 \quad \text{nur, wenn} \quad \Delta\bar{\mu} = \pm 1, \pm 5, \\ (M_z)_{ik} &\neq 0 \quad \text{nur, wenn} \quad \Delta\bar{\mu} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Im folgenden werden die elektrischen Dipolübergänge als p -Komponenten (P_z) bzw. s -Komponenten ($P_x \pm iP_y$) bezeichnet. Magnetische Dipolstrahlung wird nicht beobachtet, was zur Analyse ausgenutzt wird.

Ein dem elektrischen Kristallfeld überlagertes homogenes Magnetfeld H hebt die im Kristall noch vorhandene Entartung auf, so daß jeder Term des freien Ions vollständig in $2J + 1$ Komponenten aufspaltet. Außerdem können durch das Magnetfeld die von der Symmetrie des elektrischen Kristallfeldes geforderten Übergangsverbote (2), (3) aufgehoben werden, so daß in genügend starken Magnetfeldern neue Linien erscheinen.

Bei der rechnerischen Behandlung des Problems darf man das Kristallfeld und das äußere Magnetfeld als gleichberechtigte kleine Störungen der Zustände des freien Ions einführen. Zum Energieoperator $\mathcal{H}^{(0)}$ des ungestörten Problems tritt dann der Kristallfeldoperator \mathcal{K}

und der Operator $\mathcal{H}^{(P)}$ der paramagnetischen Feldenergie der Elektronenzustände hinzu. Mit

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} = \mathcal{H} + \mathcal{H}^{(P)}$$

erhält man für die durch die Zahlen $\bar{\mu}$ gekennzeichneten Termkomponenten bei achsenparallelem Magnetfeld und $J \leq 3$ folgende Störenergien $W_{\bar{\mu}}$ erster Näherung:

$$W_{\bar{\mu}} = W_M = K_{MM} + M g \mu_B H \quad \text{für } M = 0, \pm 1, \pm 2. \quad (4)$$

Die zweifach entarteten Terme mit $\bar{\mu} = \pm 1$ und $\bar{\mu} = \pm 2$ spalten also im Magnetfeld linear auf, während der Term mit $\bar{\mu} = 0$ vom Magnetfeld unbeeinflusst bleibt. Abgesehen von den Matrixelementen der Kristallfeldaufspaltung K_{MM} ist der Zeeman-Effekt derselbe wie beim freien Ion. Für die beiden bei Termen mit $J = 3$ vorhandenen einfachen Terme mit $\bar{\mu} = 3$, bei denen M nach (1) nicht mehr definiert ist, bekommt man folgende Störenergien:

$$\left. \begin{aligned} W_{3+} &= K_{33} + \sqrt{|K_{3-3}|^2 + (3 g \mu_B H)^2} \\ W_{3-} &= K_{33} - \sqrt{|K_{3-3}|^2 + (3 g \mu_B H)^2} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

In der Näherung

$$3 g \mu_B H < |K_{3-3}|, \quad (6)$$

d.h. wenn der Einfluß des Magnetfeldes klein gegen den des Kristallfeldes ist, wird

$$W_{3\pm} = (K_{33} \pm |K_{3-3}|) \pm \frac{(3 g \mu_B H)^2}{2 |K_{3-3}|}. \quad (7)$$

Die Matrixelemente $K_{33} \pm |K_{3-3}|$ geben die Komponenten im reinen Kristallfeld. Im achsenparallelen Magnetfeld wird dann der Abstand dieser beiden Kristallfeld-Komponenten symmetrisch und proportional zum Quadrat der Feldstärke vergrößert.

IV. Experimentelle Ergebnisse und ihre Deutung

Zwischen 12500 cm^{-1} (8000 \AA) und 25000 cm^{-1} (4000 \AA) werden vier Liniengruppen beobachtet, die in Richtung steigender Wellenzahl mit den Buchstaben *B* bis *E* bezeichnet werden. Die zwischen $1,2$ und $2,5 \mu$ liegende ultrarote Gruppe *A* wurde nicht untersucht. Die Liniengruppen entsprechen Übergängen von Komponenten des Grundterms 3H_6 zu vier angeregten, im Kristallfeld aufgespaltenen Elektronentermen.

Die Fig. 1, 3, 5 und 7 zeigen Reproduktionen der bei Kristalltemperaturen von $4,2$ und 80°K beobachteten Liniengruppen. Die beobachteten Absorptionslinien jeder Gruppe sind in Richtung wach-

sender Wellenzahlen durchgehend numeriert. Die am unteren Rand des Spektrums angebrachten Klammern fassen jeweils die beiden Linien zusammen, die von den beiden Komponenten I und II des Grundterms zu derselben Komponente der angeregten Terms führen. Die Fig. 2, 4, 6 und 8 zeigen die zugehörigen Termschemata. In ihnen sind nach wachsender Energie die Kristallfeldkomponenten des Grundterms mit I, II, die Kristallfeldkomponenten des angeregten Terme jeweils mit a, b, c usw. bezeichnet. Die Kennzeichnung der beobachteten Übergänge zwischen den so bezeichneten Komponenten erfolgt sinngemäß durch die Symbole Ia, IIa usw.

Weitere Einzelheiten sind aus den Unterschriften der Figuren ersichtlich.

Die Polarisation der Linien bei verschiedenen Durchstrahlungsrichtungen zeigt, daß bei den Linien der Gruppen C, D und E nur elektrische Dipolabsorption vorliegt.

Bei der Gruppe B könnten magnetische Dipolabsorptionslinien durch Kristallhyperfeinstrukturlinien der elektrischen Dipolabsorption verdeckt sein, siehe jedoch die spätere Diskussion.

1. Der Grundterm 3H_6

Von den bei der vorliegenden Symmetrie vorhandenen fünf einfachen und vier zweifach entarteten Kristallfeldkomponenten des Grundterms ist bei Helium-Temperatur nur die tiefste Komponente besetzt, so daß alle beobachteten Linien zu Übergängen von dieser Komponente I des Grundterms gehören. Aus der Tatsache, daß im Spektrum mehrere Linien im achsenparallelen Magnetfeld nicht aufspalten, folgt, daß die Grundtermkomponente I einfach ist. Aus der Zahl und der Polarisation der beobachteten Linien ergibt sich für sie auf Grund der Auswahlregeln (2) die Kristallquantenzahl $\bar{\mu} = 0$.

Bei 80 °K ist auch die um $32,67 \text{ cm}^{-1}$ energetisch höher liegende Grundtermkomponente II soweit besetzt, daß Übergänge von ihr aus beobachtet werden. Die Linien, welche zu Übergängen von den beiden Grundtermkomponenten I und II zu denselben angeregten Termkomponenten gehören, sind orthogonal polarisiert. Die Grundtermkomponente II gehört daher zu $\bar{\mu} = \pm 1$. Sie ist ein Kramers-Dublett.

Leider sind die Linien bei 80 °K schon so breit, daß die Zeeman-Aufspaltung der Komponente II nicht sehr genau bestimmt werden kann. Wegen des hohen J -Wertes ist in den Kristallfeldkomponenten des Grundterms die Quantenzahl M nicht mehr definiert. Es kann daher nicht mehr der Landésche g -Faktor angegeben werden, sondern nur der Aufspaltungsfaktor

$$s = \frac{1}{2} \frac{W_{\mu} - W_{-\mu}}{\mu_B \cdot H} . \quad (8)$$

Dieser gibt die spezifische Aufspaltung einer Termkomponente in Einheiten des Bohrschen Magnetons μ_B . In allen Fällen mit definiertem M ist

$$s = M_g. \quad (9)$$

Für die Grundtermkomponente II ($\bar{\mu} = \pm 1$) ist experimentell

$$s = 1,0 \pm 0,2. \quad (10)$$

Die hier für den Grundterm angegebenen Ergebnisse werden später bei der Diskussion der beobachteten Liniengruppen begründet.

2. Die Liniengruppe C bei $\tilde{\nu} \approx 14450 \text{ cm}^{-1}$

Das bei Kristalltemperaturen von 4,2 und 80 °K aufgenommene Absorptionsspektrum zeigt Fig. 1. Insgesamt werden 8 Linien beobachtet.

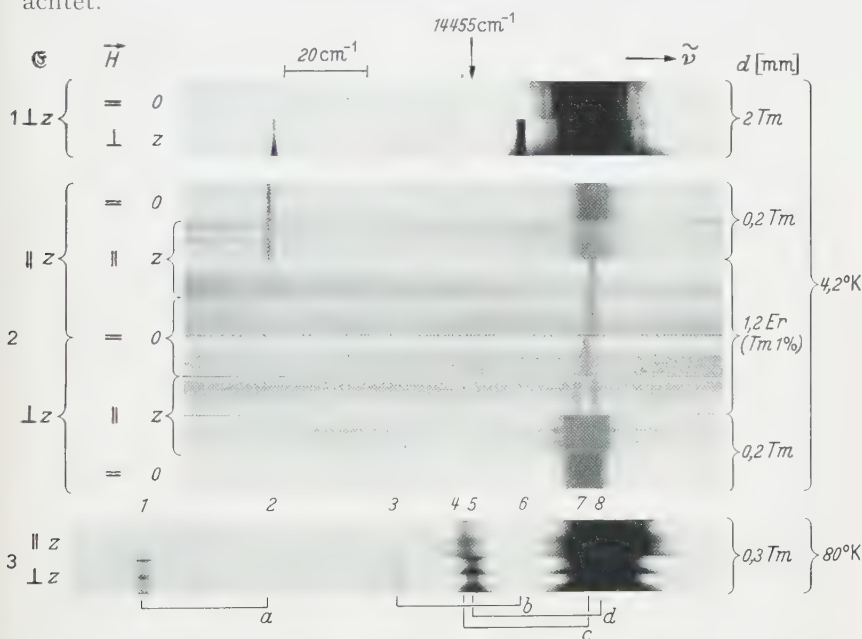


Fig. 1. Liniengruppe C bei 4,2 °K (Spektrum 1 und 2) und bei 80 °K (Spektrum 3) im polarisierten Licht. Photographisches Positiv. Achsenparalleler Zeeman-Effekt am „reinen“ und „verdünnten“ Kristall (Spektrum 2). Achsenkreuzer Zeeman-Effekt (Spektrum 1). $H = 26000$ Oe. \vec{E} Elektrischer Vektor der eingestrahlten Lichtwelle, \vec{H} Vektor der magnetischen Feldstärke, z Symmetrieachse des Kristalls, $\tilde{\nu}$ Wellenzahl, d Schichtdicke

Bei 4,2 °K erscheinen davon jedoch nur die beiden *p*-Komponenten 2 und 8 und die *s*-Komponente 7. Sie gehören zu Übergängen von der bei dieser Temperatur allein besetzten Grundtermkomponente I aus zu den Komponenten a, c und d des angeregten Terms (Fig. 2). Auch

bei der geringen Schichtdicke von 0,2 mm sind, im Gegensatz zur scharfen Linie 2, die Linien 7 und 8 sehr breit und zeigen auf beiden Seiten mehrere Begleiter. Erst nach starker Verdünnung des Thuliums im Kristall, nämlich bei Aufnahmen an einem Erbium-Thulium-Mischkristall mit 1% Thulium bei etwa 1 mm Schichtdicke werden auch die Linien 7 und 8 scharf (Fig. 1, Mitte). Die Begleitlinien werden dabei nicht mehr beobachtet. Es ist möglich, daß diese Linien bei der etwa 20mal kleineren Schichtdicke so schwach sind, daß sie auf der Platte nicht mehr erscheinen. Wahrscheinlicher ist dagegen die Annahme,

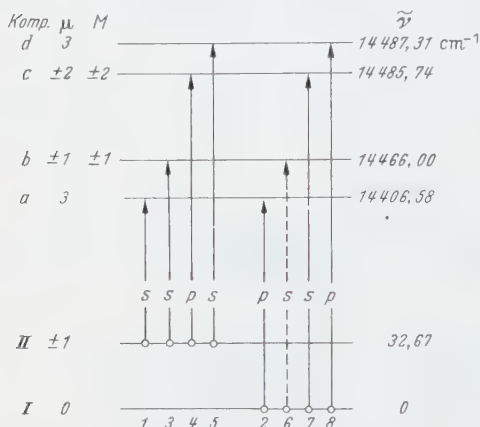


Fig. 2. $\text{Tm}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_8 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Übergänge $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$, Gruppe C

daß die Kristallhyperfeinstruktur [20] durch Resonanzwechselwirkung zwischen benachbarten Tm-Ionen hervorgerufen wird und, daß diese durch den 4 bis 5mal größeren Abstand zwischen den einzelnen Ionen im verdünnten Kristall ausgeschaltet ist, so daß keine Kristallhyperfeinstruktur in diesem Kristall vorhanden ist.

Im folgenden wird das Spektrum des verdünnten Kristalls diskutiert, da es

dem Spektrum des isolierten Ions im elektrischen Kristallfeld und überlagerten Magnetfeld am nächsten kommt, welches durch die herangezogene theoretische Behandlung erfaßt wird. Bei Helium-Temperatur und achsenparallelem Magnetfeld zeigt sich im Spektrum des unverdünnten Kristalls, abgesehen von später diskutierten Effekten, nur eine schwache Verbreiterung der an sich schon breiten Linie 7. Dagegen beobachtet man eine eindeutige, lineare Aufspaltung dieser im verdünnten Kristall scharfen Linie. Im gleichen Magnetfeld spalten dagegen die Linien 2 und 8 (Übergänge Ia, Id) nicht auf. Daher muß die Grundtermkomponente I einfach sein, bei der vorliegenden Symmetrie also zu $\bar{\mu} = 0$ oder zu $\bar{\mu} = 3$ gehören. Das gleiche gilt für die Komponenten a und d des angeregten Terms. Wegen der gleichen Polarisation der zu ihnen führenden Übergänge Ia und Id (Linien 2 und 8) müssen auch die Quantenzahlen $\bar{\mu}$ der Komponenten a und d dieselben Werte haben. Auf Grund der Auswahlregeln (2) für p -Komponenten müssen sich diese Zahlen um $\Delta\bar{\mu} = 3$ vom Wert der Grundtermkomponente I unterscheiden. Der angeregte Term muß also zwei Komponenten mit $\bar{\mu} = 0$ oder zwei Komponenten mit $\bar{\mu} = 3$

besitzen. Bei der vorliegenden Symmetrie kann beim Thulium-Ion jedoch nur $\bar{\mu}=3$ in einem Term zweimal vorkommen und zwar dann, wenn die Drehimpulsquantenzahl $J \geq 3$ ist. Der Wert $\bar{\mu}=0$ kommt in allen Termen nur einmal vor, mit Ausnahme der beiden Terme 3H_6 und 1I_6 . Diese haben aber nicht zwei, sondern drei Komponenten mit $\bar{\mu}=0$. Der angeregte Term kann also nicht 1J_6 sein (3H_6 ist der Grundterm), d.h. der angeregte Term hat $J \geq 3$ und zwei Komponenten mit $\bar{\mu}=3$. Es müssen also die Grundtermkomponente I zu $\bar{\mu}=0$ und die Komponenten a und d des angeregten Terms zu $\bar{\mu}=3$ gehören. Für die zweifach entartete Komponente c verlangen dann die Auswahlregeln den Wert $\bar{\mu} = \pm 2$. Da offenbar nur *eine* Komponente mit $\bar{\mu} = \pm 2$ vorhanden ist, kann die Drehimpulsquantenzahl J des angeregten Terms nur die Werte 2 oder 3 haben. Für noch größere Werte- J kommen immer zwei Termkomponenten mit $\bar{\mu} = \pm 2$ vor. Andererseits muß J , wie oben ausgeführt, mindestens den Wert 3 haben, damit $\bar{\mu}=3$ zweimal vorkommen kann.

Damit ergibt sich für die Drehimpulsquantenzahl des angeregten Terms eindeutig der Wert $J=3$.

Es müssen dann aber, damit insgesamt $2J+1=7$ einfache Komponenten gezählt werden, noch eine weitere einfache Komponente mit $\bar{\mu}=0$ und eine doppelte mit $\bar{\mu} = \pm 1$ vorhanden sein, zu denen strahlende Übergänge durch die sechszählige Symmetrie verboten sind, so daß sie im Spektrum nicht beobachtet werden.

Bei 4,2 °K und achsenparallelem Magnetfeld spaltet, wie schon erwähnt, nur die Termkomponente c ($\bar{\mu} = \pm 2$) linear auf. Der nach Gl. (4) aus der beobachteten Aufspaltung W_2-W_2 berechnete g -Faktor hat den Wert

$$g = 0,94 \pm 0,05. \quad (11)$$

Die einfachen Komponenten a ($\bar{\mu}=3$) und d ($\bar{\mu}=3$) zeigen nur eine kleine, im Rahmen der Meßgenauigkeit gleiche Verschiebung $1\tilde{\nu}$, welche den Abstand dieser Komponenten vergrößert. Da die Verschiebung die Größenordnung der Linienbreite hat, kann nicht festgestellt werden, welcher Zusammenhang zwischen Termverschiebung und angelegtem Magnetfeld besteht. Mit dem experimentell bestimmten g -Faktor und dem Matrixelement

$$|K_{3-3}|/\hbar c = \frac{1}{2}(\tilde{\nu}_{1d} - \tilde{\nu}_{1c}) \quad (12)$$

läßt sich jedoch, da der J -Wert des Terms bestimmt ist, diese Verschiebung mit Hilfe von Gl. (5) berechnen. Gegenüber dem bei einer Magnetfeldstärke von $H=26500$ Oe gemessenen Wert $\Delta\tilde{\nu}=0,16 \pm 0,02$ cm⁻¹ erhält man aus der Rechnung $\Delta\tilde{\nu}=0,15$ cm⁻¹. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Man darf daher sicher sein, daß der J -Wert des Terms und die $\bar{\mu}$ -Werte seiner Komponenten richtig bestimmt sind.

Im *achsensenkrechten Magnetfeld* verschieben sich alle beobachteten Linien nach höheren Wellenzahlen. Da diese Verschiebung sowohl aus dem Zeeman-Effekt des Grundterms, wie aus demjenigen der angeregten Termkomponenten resultiert, entzieht sie sich der Auswertung.

Als Folge der Symmetrieverringerung durch das Magnetfeld ändert die Linie 2 ihre Polarisation. Außerdem wird der verbotene Übergang von der Grundtermkomponente I zu der im Feld schwach aufgespaltenen Komponente b des angeregten Terms (Linie 6) durch das Magnetfeld erzwungen. Damit ist auch die zweite der beiden entarteten Komponenten des Terms gefunden. Wie sich aus dem bei höherer Temperatur aufgenommenen Spektrum zeigt (siehe unten), gehört sie zu dem Wert $\bar{\mu} = \pm 1$.

Bei 80 °K Kristalltemperatur beobachtet man um 32,7 cm nach kleineren Wellenzahlen verschoben eine Wiederholung der bei 4,2 °K beobachteten Linien 1, 4 und 5, jedoch mit orthogonaler Polarisation. Bei diesen Absorptionslinien handelt es sich um Übergänge von der Grundtermkomponente II aus zu denselben Komponenten a, c und d des angeregten Terms. Da die Übergänge von den beiden Grundtermkomponenten I und II zu derselben Komponente des angeregten Terms orthogonal polarisiert sind, müssen sich die $\bar{\mu}$ -Werte der Grundtermkomponenten um $\Delta\bar{\mu} = \pm 1$ unterscheiden. Die Grundtermkomponente II gehört daher zu $\bar{\mu} = \pm 1$. Der von dieser Komponente aus erlaubte Übergang zur Termkomponente b des angeregten Terms zeigt sich in Linie 3. Aus der Polarisation dieser Linie folgt für die Komponente b der Wert $\bar{\mu} = \pm 1$.

Zu der außerdem noch vorhandenen weiteren Komponente mit $\bar{\mu} = 0$ sind Übergänge verboten und werden nicht beobachtet. Diese Komponente bleibt also unbestimmt. Leider sind die Linien bei 80 °K schon so breit, daß ihr Zeeman-Effekt nicht mehr ausgewertet werden kann.

Auf Grund aller Beobachtungen darf man sicher sein, daß es sich bei der Gruppe C um Übergänge zu einem Term mit der Drehimpulsquantenzahl $J=3$ handelt. Da beim Thulium nur der eine Term 3F_3 mit einem solchen J -Wert existiert, muß es sich um diesen handeln. Der unter Annahme reiner Russell-Saunders-Kopplung für diesen Term berechnete Landé-Faktor hat den Wert

$$g(S, L, J) = g(1, 3, 3) = 1,08.$$

Der beobachtete Wert ist um 15 % kleiner. Es liegt beim Tm^{+++} also entweder eine Abweichung von der Russell-Saunders-Kopplung vor, oder aber die Terme mit verschiedenem J werden durch das Kristallfeld so stark vermischt, daß der g -Faktor merklich geändert wird.

3. Die Liniengruppe D bei $\tilde{\nu} \approx 15\,050\text{ cm}^{-1}$

Bei 4,2 °K wird in dieser Gruppe nur die eine scharfe Linie 3 mit s-Polarisation beobachtet (Fig. 3). Es handelt sich dabei um einen Übergang von der Grundtermkomponente I ($\bar{\mu}=0$) aus zu der Komponente a des angeregten Terms, die auf Grund der Auswahlregeln (2) zu $\bar{\mu}=\pm 2$ gehört (Fig. 4).

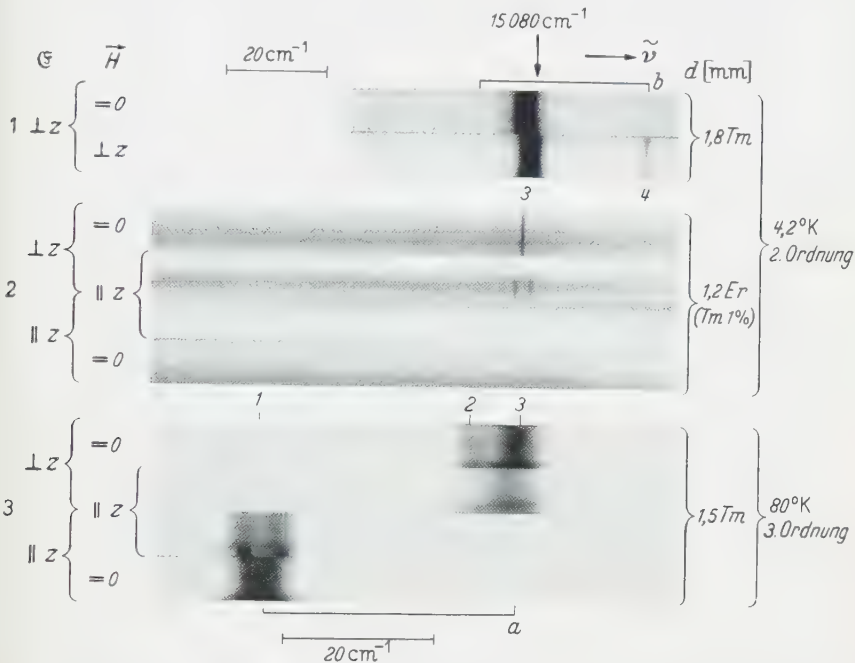


Fig. 3. Liniengruppe *D* bei 4,2° K; in der 2. Ordnung (Spektrum 1 und 2) und bei 80° K in der 3. Ordnung (Spektrum 3). Photographisches Positiv. Achsenparalleler Zeeman-Effekt (Spektrum 2 und 3). Achsen-senkrechter Zeeman-Effekt (Spektrum 1). Bedeutung der Symbole wie in Fig. 1

Die Tatsache, daß nur eine einzige Linie beobachtet wird, bestätigt die Zuordnung $\bar{\mu}=0$ zur Grundtermkomponente I. Wäre nämlich $\bar{\mu}=3$ der richtige Wert der Grundtermkomponente I, dann wäre nur zu angeregten Termen mit $J=0$ ein einziger elektrischer Dipolübergang erlaubt. Die auftretende Linie hätte dann aber p -Polarisation im Gegensatz zu der in der Gruppe D beobachteten s -Komponente. Zu allen anderen Zuständen mit größerer Drehimpulsquantenzahl J , zu denen ein Übergang mit s -Polarisation erlaubt wäre, wäre mindestens auch ein Übergang mit p -Polarisation möglich, so daß man in diesem Falle mindestens zwei Linien beobachten würde.

Man kann daher sicher sein, daß $\bar{\mu}=0$ der richtige Wert für die Grundtermkomponente I ist. Damit gehört auch die Komponente a

des angeregten Terms eindeutig zu $\bar{\mu} = \pm 2$. Da nur diese eine Komponente beobachtet wird, kann dieser Term sonst nur noch eine entartete Komponente b mit $\bar{\mu} = \pm 1$ und eine einfache Komponente mit $\mu = 0$ haben, zu denen elektrische Dipolübergänge verboten sind. Das ist nur der Fall bei Termen mit $J = 2$.

Von der Grundtermkomponente II ($\bar{\mu} = \pm 1$) sind elektrische Dipolübergänge zu den Komponenten a ($\bar{\mu} = \pm 2$) und b ($\bar{\mu} = \pm 1$) erlaubt. Bei 80 °K Kristalltemperatur erscheinen sie mit der richtigen Polarisation in den Linien 1 und 2.

Diese Linien bekräftigen einmal die Zuordnung des Wertes $\bar{\mu} = \pm 1$ zur Grundtermkomponente II, zum anderen stellen sie sicher, daß der angeregte Zustand die Drehimpulsquantenzahl $J = 2$ besitzt.

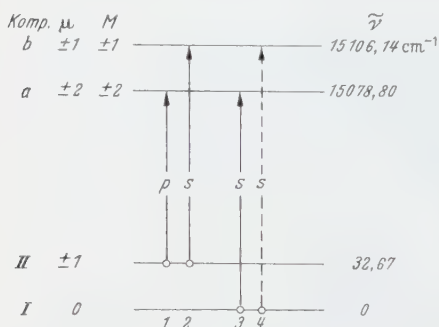


Fig. 4. $\text{Tm}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Beobachtete Übergänge ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_2$, Gruppe D

Übergänge zu der weiter noch vorhandenen Komponente mit $\bar{\mu} = 0$ sind verboten und werden nicht beobachtet.

Im achsenparallelen Magnetfeld spaltet die Komponente a ($\bar{\mu} = \pm 2$) des angeregten Terms linear auf. Der aus den Aufnahmen bei Helium-Temperaturen nach Gl. (7) gewonnene g-Faktor hat den Wert

$$g = 0,73 \pm 0,01. \quad (13)$$

Aus der bei 80 °K Kristalltemperatur beobachteten Aufspaltung der Linie 1, die aus der bekannten Aufspaltung der Komponente a ($\bar{\mu} = \pm 2$) und der Grundtermkomponente II ($\bar{\mu} = \pm 1$) resultiert, wurde nach Gl. (8) der Aufspaltungsfaktor s der Grundtermkomponente II zu

$$s = 1,0 \pm 0,2 \quad (14)$$

bestimmt.

Im achsensenkrechten Feld wird der verbotene Übergang von der Grundtermkomponente I zur Komponente b durch das Magnetfeld erzwungen.

In den Spektren der Seltenen Erden ist im allgemeinen der Abstand zwischen verschiedenen Multipletts groß gegenüber dem Abstand der einzelnen Multiplettkomponenten. Bei der „verkehrten“ Termfolge des Thuliums muß man daher oberhalb des eindeutig bestimmten Terms 3F_3 (Gruppe C) den Term 3F_2 erwarten. Da man in der Nachbargruppe D tatsächlich einen Term mit $J = 2$ findet, muß es sich um den Term 3F_2 handeln. Für die Zuordnung kommen beim Thulium mit $J = 2$ sonst nur die Terme 3P_2 und 1D_2 in Frage.

Die Übergänge zu diesen Termen liegen aber, wie das Absorptionsspektrum des Praseodyms mit der äquivalenten Elektronenkonfiguration $4f^2$ zeigt [21] bis [23] bei wesentlich größeren Wellenzahlen. Man darf daher sicher sein, daß die Liniengruppe D zum Übergang $^3H_6 \rightarrow ^3F_2$ gehört.

Auch der experimentell gefundene g -Faktor von 0,73 stimmt am besten mit dem für den Term 3F_2 bei Annahme von Russell-Saunders-Kopplung berechneten Wert von 0,67 überein. Die Abweichung beträgt 9%. Für die beiden Terme 3P_2 und 1D_2 berechnet man die Werte 1,5 bzw. 1,0.

4. Gruppe B bei $\tilde{\nu} \approx 12700 \text{ cm}^{-1}$

Im Anschluß an die Terme 3F_2 und 3F_3 muß man in diesem Spektralbereich die Übergänge zum Term 3F_4 , der dritten Komponente des

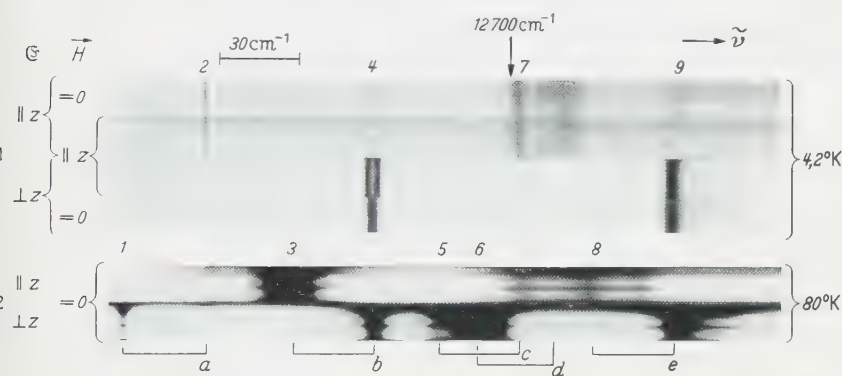


Fig. 5. Liniengruppe B bei $4,2^\circ \text{K}$ (oberes Spektrum) und bei 80°K (unteres Spektrum) in 1. Ordnung. Photographisches Positiv. Achsenparalleler Zeeman-Effekt im oberen Spektrum. Bedeutung der Symbole wie in Fig. 1

F -Triplets erwarten. Tatsächlich beobachtet man bei einer Kristalltemperatur von $4,2^\circ \text{K}$ im Spektrum, wie erwartet, zwei p -polarisierte Linien (Linien 2 und 7) und zwei Linien (4 und 9) mit s -Polarisation (Fig. 5). Allerdings sind nur die beiden Linien 2 und 4 an der langwelligeren Kante der Gruppe scharf, während die anderen beiden Linien 7 und 9 sehr viel breiter sind und bevorzugt nach der kurzwelligen Seite hin Begleitlinien besitzen. Bei den Linien 2 und 7 handelt es sich um die Übergänge von der Grundtermkomponente I ($\bar{\mu} = 0$) zu den Komponenten a und c des angeregten Terms, welche zu $\bar{\mu} = 3$ gehören (Fig. 6). Die Linien 7 und 9 gehören zu Übergängen zu den Komponenten b und e mit $\bar{\mu} = \pm 2$. Die Übergänge zu den noch vorhandenen Komponenten des angeregten Terms mit $\bar{\mu} = \pm 1$ und $\bar{\mu} = 0$ sind für elektrische Dipolstrahlung, um die es sich bei den beobachteten Linien handelt, verboten. Bei einer Kristalltemperatur von 80°K findet man in den Linien 1, 3, 5 und 8 mit der richtigen Polarisation die Übergänge

von der Grundtermkomponente II aus zu denselben Komponenten a, b, c und e des angeregten Terms. Diese Linien bestätigen die Richtigkeit der bisherigen Deutung. Bei den Linien 5 und 8 sind auch bei dieser Temperatur die intensiven kurzwelligen Begleiter sichtbar, die sich auch bei Helium-Temperaturen bei den Übergängen zu den Komponenten c und e zeigen.

Dem erlaubten Übergang von der Grundtermkomponente II aus zu der noch vorhandenen Komponente d mit $\bar{\mu} = \pm 1$ des 3F_4 -Terms wird die Linie 6 zugeordnet.

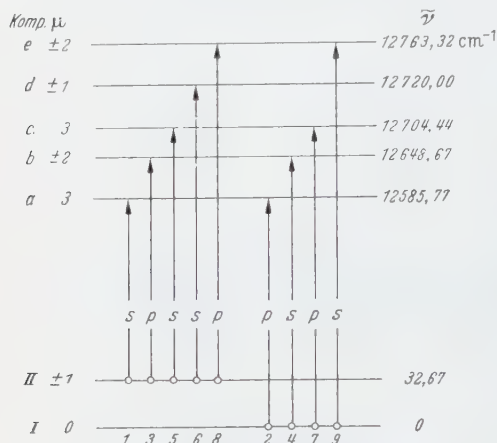


Fig. 6. $\text{Tm}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Beobachtete Übergänge ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$, Gruppe B

Im achsenparallelen Magnetfeld müßten bei Helium-Temperatur die beiden s-Komponenten 4 und 9 aufspalten, da sie zu Übergängen zu entarteten Termen mit $\bar{\mu} = \pm 2$ gehören. Der Zeeman-Effekt wird jedoch nur an der Linie 4 mit dem Aufspaltungsfaktor

$$s = 1,57 \pm 0,05 \quad (15)$$

beobachtet.

Bei der Linie 9 ist also entweder der Aufspaltungsfaktor s sehr klein oder es

liegt ein ähnliches Verhalten vor, wie bei der Linie 7 in der Gruppe C. Diese Linie hat, wie schon gesagt, bei Aufnahmen am reinen Thulium-Kristall Begleitlinien und der Zeeman-Effekt kann erst nach starker Verdünnung des Thuliums im Kristall auf 1% beobachtet werden. Die schwächeren Linien der Gruppe B konnten jedoch bei so starker Verdünnung nicht beobachtet werden, da die experimentelle Anordnung eine genügend große Schichtdicke nicht zuließ. Untersucht wurden dagegen Mischkristalle mit 10% Thulium-Gehalt. Bei diesen Aufnahmen wurden zwar die Linien schärfer, die intensiven Begleitlinien waren jedoch noch deutlich sichtbar und eine Magnetfeldaufspaltung der Linie 9 konnte nicht mit Sicherheit beobachtet werden. Auf Grund der Zahl und der Polarisation der Linien der Gruppe B gehört der angeregte Term mindestens zu $J = 4$.

Magnetische Dipolstrahlung wurde nicht eindeutig beobachtet. Da es aber durchaus möglich ist, daß magnetische Absorptionslinien durch die Begleiter der Linien 7 und 9 verdeckt sind, kann der Term auch zu $J = 5$ gehören. In diesem Falle wäre nach Gl. (2) magnetische Dipolstrahlung erlaubt.

Ob es sich bei der Gruppe *B* um den Term 3F_4 oder um den Term 3H_5 handelt, kann erst durch Untersuchungen an niedersymmetrischen Kristallen festgestellt werden. Mit größerer Wahrscheinlichkeit handelt es sich bei dieser Gruppe aber doch wohl um den Übergang ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$.

Nach der Landéschen Intervallregel sollten sich bei strenger Russell-Saunders-Kopplung die Abstände zwischen den einzelnen Komponenten des 3F -Multipletts wie $3:4=1:1,33$ verhalten.

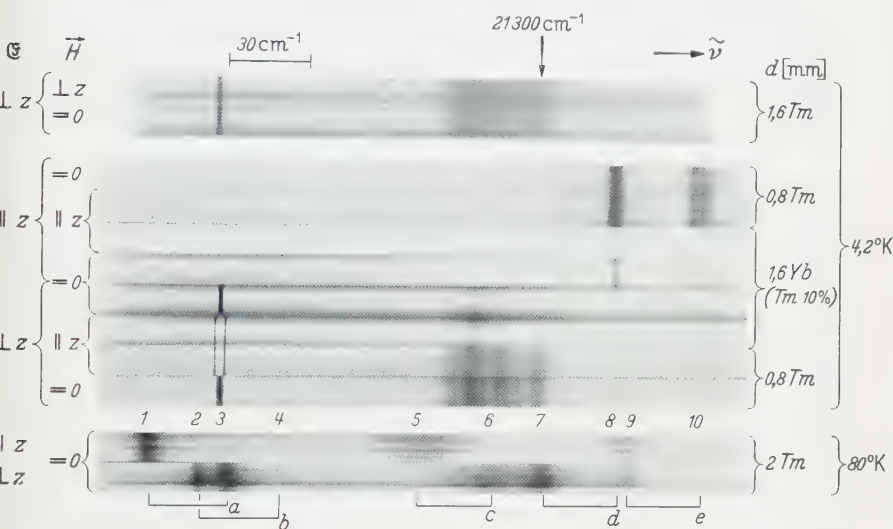


Fig. 7. Liniengruppe *F* bei $4,2^\circ\text{K}$ (Spektrum 1 und 2) und bei 80°K (Spektrum 3) in 3. Ordnung. Achsenparalleler Zeeman-Effekt am „reinen“ und „verdünnten“ Kristall (Spektrum 2). Achsen senkrechter Zeeman-Effekt (Spektrum 1). Bedeutung der Symbole wie in Fig. 1

Das Schwerpunktsverhältnis der beobachteten Terme beträgt dagegen $1:2,7$. Dazu muß bemerkt werden, daß die Lage der Schwerpunkte nicht exakt angegeben werden kann, da die Termkomponenten mit $\bar{\mu}=0$ nicht bekannt sind. Diese Komponenten können jedoch das angegebene Verhältnis nicht wesentlich ändern.

Da, wie die *g*-Faktoren zeigen, beim Tm^{+++} entweder Abweichungen von der Russell-Saunders-Kopplung vorliegen, oder *J* nicht exakt definiert ist, darf man nicht erwarten, daß die Intervallregel streng gilt. Der sehr große Abstand der Gruppe *B* gegenüber den eindeutig zugeordneten Termen 3F_2 und 3F_3 schließt jedoch einen in das Multiplett fallenden anderen Term, z.B. den Term 3H_5 , mit großer Wahrscheinlichkeit aus, da dann 3F_4 noch tiefer liegen müßte, wodurch die Zuordnung der Gruppe *B* zum Übergang ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ eine weitere Stütze bekommt.

5. Liniengruppe E bei $\tilde{\nu} = 21\,300\text{ cm}^{-1}$

Zu dieser im blauen Spektralgebiet beobachteten Liniengruppe gehören bei einer Kristalltemperatur von $4,2^\circ\text{K}$, wie in der Gruppe B, vier Linien (Fig. 7), und zwar die beiden s -Komponenten 3 und 6 und die beiden p -Komponenten 8 und 10. Das Termschema mit den auf Grund der Auswahlregeln (2) zugeordneten Kristallquantenzahlen $\bar{\mu}$ zeigt die Fig. 8.

Da nur elektrische Dipolstrahlung beobachtet wird, gelten für die Deutung des Spektrums dieselben Überlegungen wie bei der Liniengruppe B. Die Drehimpulsquantenzahl J dieses Terms hat den Wert $J = 4$.

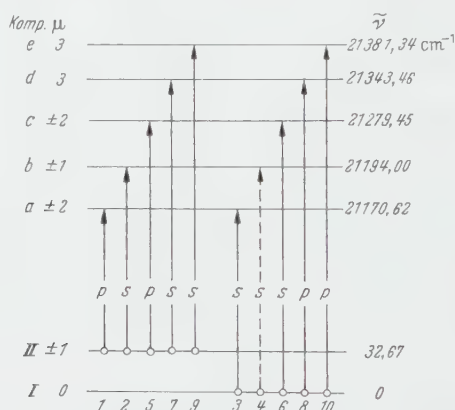


Fig. 8. $\text{Tm}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Beobachtete Übergänge ${}^3H_4 \rightarrow {}^3G_4$, Gruppe E

Die Linie 6 dieser Gruppe hat wieder eine große Zahl von Begleitern und zeigt bei Aufnahmen am reinen Thuliumkristall im achsenparallelen Magnetfeld keine Aufspaltung, obwohl sie zu einem Übergang zu einem entarteten Term mit $\bar{\mu} = \pm 2$ gehört. Wie bei der Gruppe B konnte hier die Verdünnung des Thuliums im Kristall nur bis auf 10% Thulium-Gehalt vorgenommen werden. Dabei zeigt sich jedoch schon eine Andeutung eines Zeeman-Effektes dieser Linie, so daß man annehmen kann, daß bei weiterer Verdünnung eine Magnetfeldaufspaltung eindeutig beobachtet werden würde.

Die langwelligste scharfe Linie 3 der Gruppe spaltet auch im reinen Thulium-Kristall auf. Ihr nach Gl. (8) bestimmter Aufspaltungsfaktor s hat den Wert

$$s = 1,80 \pm 0,03. \quad (16)$$

Durch ein achsensenkrechttes Magnetfeld wird in Linie 4 der im Kristallfeld verbotene Übergang von der Grundtermkomponente I ($\bar{\mu} = 0$) zur Komponente b ($\bar{\mu} = \pm 1$) erzwungen.

Bei 80 °K werden in den Linien 1, 2, 5, 7 und 9 mit der richtigen Polarisation Übergänge von der Grundtermkomponente II zu allen Termkomponenten des angeregten Terms beobachtet, mit Ausnahme des verbotenen Überganges zur Komponente mit $\bar{u}=0$. Außer dem Term 3H_4 , der zum Grundtermmultiplett gehört und sicherlich energetisch wesentlich tiefer liegt, kommt beim Thulium nur der Term 1G_4 mit $J=4$ vor.

Es bleibt also nur die Möglichkeit, die Gruppe E als Übergang vom Grundterm 3H_6 zum Term 1G_4 zu deuten.

C. K. JØRGENSEN [7] hat auf Grund der von HELLWEGE [21], [22] durch Kristallfelduntersuchungen identifizierten Terme 3P und 1D des Pr^{+++} -Ions die Terme des äquivalenten Tm^{+++} -Ions berechnet. Die von uns experimentell bestimmte Termzuordnung ist mit der von JØRGENSEN auf ganz anderem Wege gefundenen völlig identisch.

Ich danke Herrn Prof. HELLWEGE für Anregung und Förderung dieser Untersuchung, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, welche einen großen Teil der experimentellen Hilfsmittel zur Verfügung stellte.

Literatur

- [1] BETHE, H. A., and F. H. SPEDDING: Phys. Rev. **52**, 454 (1957). — [2] SPEDDING, F. H., J. P. HOWE and W. KELLER: J. Chem. Phys. **5**, 416 (1937). — [3] GOBRECHT, H.: Ann. Physik **31**, 600 (1938). — [4] MEHAN, E. J., and G. C. NUTTING: J. Chem. Phys. **7**, 316 (1939). — [5] SPEDDING, F. H.: Phys. Rev. **58**, 255 (1940). — [6] GOBRECHT, H.: Ann. Physik **7**, 88 (1950). — [7] JØRGENSEN, C. K.: Acta chem. scand. **9**, 540 (1955). — [8] DONNAY, J. D. H., and W. NOWACKI: Geol. Soc. Amer. Memoir **1954**, 60. — [9] KETELAAR, J. A. A.: Physica, Haag **4**, 619 (1937). — [10] HELLWEGE, K. H., U. JOHNSEN, H. G. KAHLE u. G. SCHAACK: Z. Physik **148**, 112 (1957). — [11] BETHE, H.: Ann. Physik **3**, 133 (1929). — [12] BETHE, H.: Z. Physik **60**, 218 (1930). — [13] KRAMERS, H. A.: Proc. Acad. Amsterd. **32**, 1176 (1929). — [14] KRAMERS, H. A.: Proc. Acad. Amsterd. **33**, 901 (1930). — [15] HELLWEGE, K. H.: Ann. Physik **4**, 95, 127, 136, 143, 150, 357 (1948). — [16] BLEANEY, B., and K. W. H. STEVENS: Rep. Progr. Phys. **16**, 108 (1953). — [17] GIBBS, R. C., D. T. WILBER and H. E. WHITE: Phys. Rev. **29**, 790 (1937). — [18] HUND, F.: Z. Physik **33**, 855 (1925). — [19] VLECK, J. H. VAN: J. Phys. Chem. **41**, 67 (1937). — [20] HELLWEGE, A. M., u. K. H. HELLWEGE: Z. Physik **135**, 615 (1953). — [21] A. M., u. K. H. HELLWEGE: Z. Physik **130**, 549 (1951). — [22] BROCHARD, J., u. K. H. HELLWEGE: Z. Physik **135**, 620 (1953). — [23] SAYRE, E. V., and S. FREED: J. Chem. Phys. **23**, 2060, 2066, (1955).

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Beitrag zur Deutung der anomalen optischen Eigenschaften feinstteiler Metallkolloide in großer Konzentration*

Teil I: Bestimmung des Füllfaktors dünner Schichten eines Kolloids Gold — SiO_2

Von

WILFRIED HAMPE

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 30. Juni 1958)

Die vorliegende Untersuchung beschreibt ein Verfahren, nach dem man erstmalig den Füllfaktor dünner, im Hochvakuum aufgedampfter Schichten eines Metallkolloides *direkt* ermitteln kann. Trotz eines ungewöhnlich großen experimentellen Aufwandes kann der Füllfaktor von Kolloidschichten mit einer Dicke von etwa 100 Å nur bis auf einen mittleren relativen Fehler von 15% angegeben werden.

§ 1. Problemstellung

Das typische Beispiel für ein feinstteiliges Metallkolloid ist das Goldrubinglas, ein Glas, das kleinste Goldteilchen in großer Konzentration enthält. Das Goldrubinglas zeigt ein sonderbares optisches Verhalten, das man im Prinzip durch das folgende Gedankenexperiment beschreiben kann:

Zerschneidet man einen Goldwürfel parallel zu einer Fläche in sehr dünne Lamellen, dann läßt jede dieser Lamellen gelb-grünes Licht bevorzugt hindurch. Zerschneidet man das Lamellenpaket aber auch parallel zu den beiden anderen Würfelflächen und fixiert die so entstehenden feinsten Goldteilchen örtlich durch Einbetten in ein durchsichtiges Medium, dann läßt das so erzeugte feinstteilige Goldkolloid rotes Licht bevorzugt hindurch.

Dieses sonderbare optische Verhalten des Goldes in kolloidaler Verteilung ist seit über 50 Jahren bekannt und seitdem immer wieder Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen**. Bei der Durchsicht der einzelnen Deutungsversuche findet man, daß vor allem eine Größe das optische Verhalten eines Metallkolloides entscheidend zu beeinflussen scheint: die Volumenkonzentration des Metalles im Kolloid, der sogenannte

$$\text{Füllfaktor } q = \frac{\text{Metallvolumen}}{\text{Kolloidvolumen}} \cdot \quad (1)$$

* Auszug aus einer Darmstädter Dissertation D 17.

** Eine ausführliche Zusammenstellung findet man z.B. bei H. SCHOPPER.

Die experimentelle Bestimmung des Füllfaktors ist bei einem festen Kolloid mit makroskopischen Dimensionen schwierig: sie läuft auf die Ermittlung des Gesamtvolumens aller Metallteilchen im Kolloid hinaus, wobei die Abmessungen der einzelnen Teilchen so klein sind, daß man Größe und Form nur aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen entnehmen kann. Die vorliegende Untersuchung vermeidet diese Schwierigkeit weitgehend dadurch, daß sie sich bei der Ermittlung des Füllfaktors auf feste Kolloide beschränkt, die in Form von dünnen Schichten vorliegen.

Man kann dünne Schichten eines festen Kolloides leicht durch Aufdampfen im Hochvakuum erzeugen: Die auf den Träger auftreffenden Metallatome bilden in der ersten Phase der Schichtenstehung im allgemeinen „Inseln“*. Unterbricht man den Aufdampfprozeß in dieser Phase, dann kann man die ebene Anordnung dieser „Metallinseln“ auf der Trägeroberfläche als Anfangsstadium eines Kolloids betrachten. Der Füllfaktor dieses Kolloids würde sich auf Grund der Definition (1) ergeben zu:

$$q = \frac{\text{Wägungsdicke } d_{\text{wäg}}^{**}}{\bar{d}}, \quad (2)$$

wobei für \bar{d} der Abstand der beiden Tangentialebenen zu setzen wäre, zwischen denen die Inseln eingeschlossen sind.

SCHOPPER gibt zur Ermittlung des Füllfaktors solcher Inselnschichten ein Verfahren an: Sind Durchlässigkeit und Reflexionsvermögen der Metallschicht bei senkrechtem Einfall des Meßlichtes von der Luftseite und der Trägerseite her nach Betrag und Phase bekannt, dann kann man bei sehr dünnen Schichten die Größe der optischen Konstanten und die optische Schichtdicke d_{opt} errechnen. Die bei dieser Auswertung verwendeten Gleichungen setzen eine planparallele Schicht voraus. SCHOPPER vergleicht den errechneten Wert d_{opt} mit der Wägungsdicke $d_{\text{wäg}}$; er findet, daß $d_{\text{wäg}}$ bei allen untersuchten Schichten kleiner ist als d_{opt} . Diese Abweichung wird um so größer, je kleiner die Schichtdicke ist. Der Füllfaktor wird definiert durch

$$q = \frac{d_{\text{wäg}}}{d_{\text{opt}}}. \quad (3)$$

Bei dieser Definition vernachlässigt SCHOPPER die Tatsache, daß die ausschließlich auf Grund von optischen Messungen ermittelte optische Schichtdicke naturgemäß eine ähnliche mittlere Schichtdicke darstellt wie die Wägungsdicke, d_{opt} wird also immer etwas kleiner sein als der

* Eine ausführliche Diskussion dieser „Inselbildung“ findet man bei MAYER.

** Die Wägungsdicke folgt aus der Masse der Metallschicht pro Flächeneinheit unter Verwendung der Dichte des massiven Materials.

Abstand zwischen den Tangentialebenen, die die Inseln einschließen*. Der Informationsgehalt des von SCHOPPER definierten Füllfaktors (3) ist aus diesem Grund gering; für einen Erklärungsversuch der optischen Anomalien dünner Schichten eines Metallkolloids muß man daher ein anderes, möglichst direktes Verfahren zur Bestimmung des Füllfaktors heranziehen.

In der vorliegenden Untersuchung wurde der folgende Weg beschritten: aus zwei räumlich getrennten Quellen wird im Hochvakuum gleichzeitig Gold und SiO (als Füllmaterial) verdampft. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß sich auf dem Objektträger in genügender Entfernung von der Aufdampfquelle bei der Kondensation sehr feinteilige Kolloide bilden, deren Korngröße und Füllfaktoren sich in weiten Grenzen durch Dosierung der Verdampfungsrate beider Quellen verändern lassen**. Verwendet man als Objektträger eine ebene Kieselglasoberfläche, dann bekommt man eine planparallele Schicht eines festen Kolloides, deren Dicke d sich beispielsweise nach der Methode von TOLANSKY ermitteln läßt. Das Gesamtvolumen aller Metallteilchen des Kolloides ergibt sich aus einer Wägung, wenn man in Gl. (2) voraussetzt, daß die Dichte des Metalls im Kolloid die gleiche ist wie im kompakten Material. Diese Wägung hat während des Aufdampfens zu erfolgen, sie muß die Masse des Goldes erfassen, die während der Schichtherstellung in der Ebene des Objektträgers pro Flächeneinheit angeliefert wird.

Im folgenden sollen die einzelnen Meßanordnungen diskutiert werden.

§ 2. Herstellung der Kolloidschichten

Nach HASS kann man kompakte SiO-Schichten durch Aufdampfen nur erzeugen, wenn die Aufwachsgeschwindigkeit über 10 Å/sec liegt und das Vakuum während des Aufdampfens besser ist als 10^{-5} Torr. Derartige Drucke lassen sich bequem in einer Metall-Vakuum-Apparatur realisieren: eine Öldiffusionspumpe erzeugte im Rezipienten einen Druck von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Torr; dieser Druck ließ sich durch Einfüllen von flüssiger Luft in eine Metalkühlfalle (doppelwandiger Messingzylinder mit waagrecht liegender Achse, aufgehängt an einem Neusilberrohr) um etwa eine Zehnerpotenz verbessern (vgl. KÖNIG). Im Inneren dieser Kühlfalle, am Ort des Trägers während der Schichtherstellung dürfte der Druck kleiner als 10^{-8} Torr gewesen sein; dieser Wert ergab sich aus

* Infolgedessen errechnet SCHOPPER für seine Schichten Werte des Füllfaktors zwischen 0,4 und 0,8 (1,0 charakterisiert eine kompakte Metallschicht); eigene Untersuchungen zeigen aber, daß selbst das im folgenden beschriebene Verfahren nur für Werte des Füllfaktors unter 0,35 Schichten mit getrennt liegenden Metallteilchen liefert, bei größerem Füllfaktor bilden sich zwischen den einzelnen Metallteilchen bereits Brücken aus.

** Diese Präparationsmethode für feinstteilige Metallkolloide wurde bereits 1952 von KÖNIG, H. für andere Untersuchungen vorgeschlagen.

der Beobachtung eines feldelektronenmikroskopischen Bildes einer Wolframspitze*, die während eines Vorversuches am Ort der Schicht stand; der Leuchtschirm befand sich etwa 2 cm vor der Kühlfalle.

Vor dem Aufdampfen wurde der Objektträger in der kalten Kühlfalle ausgeheizt; die Kondensation der Kolloidschicht erfolgte durch ein Loch in der Kühlfallenwand (Fig. 1) auf dem Träger bei Zimmertemperatur. Die Aufwachsgeschwindigkeit lag zwischen 20 und 50 Å/sec.

Die Bestimmung der optischen Eigenschaften erfolgte bei normalem Luftdruck. Nach HASS oxydieren reine SiO₂-Schichten an Luft und quellen dabei auf: der Füllfaktor ändert sich in unkontrollierbarer Weise und wird erst dann wieder konstant, wenn die gesamte Schicht durchoxydiert ist. Aus diesem Grund muß man die Schichten vor der Ermittlung der optischen Konstanten und der Bestimmung der Schichtdicke erst mehrere Tage an Luft lagern bzw. einer leichten Erwärmung unterwerfen. Da die Schichtdicken im allgemeinen aus Gründen der Auswertung der optischen Messungen unter 150 Å lagen, dürften die Schichten auf Grund der Ergebnisse von HASS nach dieser Zeit völlig durchoxydiert sein. Einen Hinweis darauf lieferte die Verfolgung der elektrischen Gleichstrom-Leitfähigkeit der Schicht, die nach dem Ausschleusen aus dem Vakuum schnell abnand nach etwa 8 bis 10 Std auf einem sehr kleinen Wert praktisch konstant blieb.

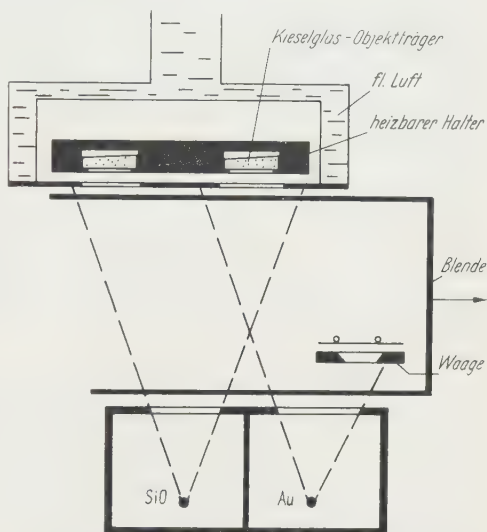


Fig. 1. Schematische Anordnung zur Herstellung von definierten Kolloidschichten mit meßbarem Füllfaktor

§ 3. Schichtdickenmessung

Die Dicke der Kolloidschicht ergab sich nach einer nachträglichen Verspiegelung eines Teiles der Kolloidschicht mit Silber und Vermessung der Interferenzen gleicher Dicke nach dem Tolansky-Verfahren. Nach Gl. (2) errechnet sich der Füllfaktor aus dem Quotienten zweier experimenteller Größen. Möchte man den Füllfaktor mit einem relativen Fehler von etwa 20% kennenlernen, dann darf man bei der Messung der

* Eine Beschreibung dieser Meßmethode findet man bei KÖNIG.

Schichtdicke nach dem Tolansky-Verfahren nur einen relativen Fehler von 10% zulassen. Diese Forderung läßt sich für Schichtdicken zwischen 100 und 150 Å nur erfüllen, wenn man alle Möglichkeiten zur Steigerung des Auflösungsvermögens ausnutzt.

Es gelang, durch geeignete Verspiegelung das Verhältnis

$$\frac{\text{Halbwertsbreite der Interferenzstreifen}}{\text{Abstand der Interferenzstreifen}} \approx \frac{1}{30}$$

zu erzielen (obwohl die Kolloidschichten aus Gründen der optischen Messung auf Kieselglas-Objektträgern mit mechanisch polierter Oberfläche aufgedampft werden mußten) und damit den Meßfehler kleiner zu machen als die örtlichen Schwankungen in der Schichtdicke infolge ungleichförmiger Kondensation auf dem Träger.

Diese örtlichen Schwankungen in der Schichtdicke betrugen maximal 20%, sie lassen sich durch Vermessung der Schichtdicke an möglichst vielen Orten in ihrer Auswirkung auf den Füllfaktor weitgehend eliminieren: 30 bis 40 Meßpunkte über den Schichtrand gleichmäßig verteilt lieferten die gesuchte Schichtdicke d bis auf einen mittleren relativen Fehler von etwa 7%.

§ 4. Ermittlung der Volumenkonzentration des Goldes in der Kolloidschicht

Wenn man voraussetzt, daß die Dichte des Goldes in der metallischen Phase des Kolloides die gleiche ist wie im kompakten Material, dann kann man sich bei der Ermittlung der Volumenkonzentration des Goldes in der Kolloidschicht auf die Bestimmung der Wägungsdicke der Goldschicht beschränken, die sich auf dem Kieselglas-Objektträger niederschlagen würde, wenn kein SiO als Füllmaterial vorhanden wäre.

Die Ermittlung dieser Wägungsdicke hat nach den Betrachtungen zu Anfang von §2 ebenfalls mit einem mittleren relativen Fehler von weniger als 10% zu erfolgen. Vorversuche zeigten, daß sich die optischen Anomalien experimentell und rechnerisch besonders gut erfassen lassen bei Schichten mit einem Füllfaktor von etwa 0,1. Man muß bei einer Kolloidschicht mit diesem Füllfaktor und einer Schichtdicke von 100 Å etwa $2 \cdot 10^{-6}$ g Gold auf 10% genau auswägen. Diese Fehlergrenzen kann man nur mit einer Waage realisieren, deren Anzeigeempfindlichkeit unter 10^{-7} g/Skt liegt. Da die Wägung außerdem im Hochvakuum durchgeführt werden soll, wurde die von GAST und MOLL entwickelte elektrische Waage verbessert und den extremen Versuchsbedingungen angepaßt; sie besaß eine Meßgenauigkeit* von 1% und eine Ansprechempfindlichkeit von 10^{-8} g.

* Diese Angabe schließt die folgenden Meßfehler ein: Reproduzierbarkeit der Null-Lage bei konstanter Kompensationsspannung, Meßfehler bei der Einstellung bzw. Messung der Kompensationsspannung, Fehler bei der Gewichtseichung.

Erwünscht ist die Bestimmung der Gesamtmasse des Goldes, die während der Aufdampfzeit in der Trägerebene pro Flächeneinheit angeliefert wird. Aus technischen Gründen mußte die Waage etwa in der halben Entfernung Gold-Aufdampfquelle—Objektträger untergebracht werden (vgl. Fig. 1). Diese räumliche Anordnung erforderte die experimentelle Ermittlung eines weiteren Eichfaktors, der die unterschiedlichen Entfernungen Aufdampfquelle—Waage (etwa 70 mm) bzw. Aufdampfquelle—Objektträger (etwa 150 mm) berücksichtigt und zugleich den verschiedenen Kondensationsbedingungen auf Objektträger und Waagschale Rechnung trägt. Dieser zusätzliche Eichfaktor wurde in etwa 60 Vorversuchen bestimmt; sein relativer Fehler betrug in seltenen Fällen maximal 20%, so daß man aus den Werten der Wägung mit einem mittleren relativen Fehler von etwa 10% auf die Masse des Goldes schließen kann, die pro Flächeneinheit in die Kolloidschicht eingebaut wird.

§ 5. Genauigkeit des Füllfaktors

Nach Gl. (2) und den Ergebnissen von § 3 und § 4 muß man auf Grund der Fehlerrechnung mit einem mittleren relativen Fehler des Füllfaktors von 15% rechnen. Diese grobe Schätzung ließ sich durch das folgende Experiment überprüfen: Gleichzeitig mit der Herstellung der Kolloidschicht wurde in derselben Ebene ein Kieselglas-Objektträger mitbedampft, der jedoch gegen den Golddampfstrahl abgeschattet war (Fig. 1). Der Vergleich der Tolansky-Schichtdickenmessung dieser Schicht mit der Dicke der gleichzeitig hergestellten Kolloidschicht ergab eine Schichtdickendifferenz, die bis auf etwa 10% der Wägungsdicke der eingebauten Goldmasse entsprach. Größere Abweichungen ergaben sich erst, wenn die Kolloidschicht längere Zeit auf über 800°C in Luft erhitzt worden war, und ihre Dicke dann mit der nicht getemperten durchoxydierten SiO₂-Schicht verglichen wurde; die Richtung der Abweichung ließ darauf schließen, daß die Kolloidschicht bei diesen Temperaturen zu sintern beginnt.

Literatur

- SCHOPPER, H.: Fortschr. Phys. **2**, 275 (1954). — MAYER, H.: Physik dünner Schichten, Bd. II. Stuttgart 1955. — SCHOPPER, H.: Z. Physik **130**, 565 (1951). — TOLANSKY, S.: Proc. Phys. Soc. Lond. **58**, 654 (1946). — HASS, G., and C. D. SALZBERG: J. Opt. Soc. Amer. **44**, 181 (1954). — KÖNIG, H.: Nachr. Göttinger Akad. Wiss., math.-phys. Kl. **1942**, 1. — KÖNIG, H.: Vacuum **3**, 3 (1953). — MOLL, J.: Diss. Darmstadt 1954.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Beitrag zur Deutung der anomalen optischen Eigenschaften feinstteiler Metallkolloide in großer Konzentration*

Teil II: Experimentelle Ermittlung der Absorptionskurve und Deutung des Absorptionsmechanismus des Systemes Gold—SiO₂

Von

WILFRIED HAMPE

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. Juni 1958)

Die Untersuchung umfaßt experimentelle Aussagen über die Metallkonzentration, die Korngröße und Kornform und die optischen Eigenschaften dünner Schichten eines festen Kolloids Gold—SiO₂. Der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten läßt sich im sichtbaren Gebiet im Rahmen der Meßgenauigkeit beschreiben durch Annahme einer Plasmaresonanz der Leitungselektronen in den einzelnen Metallkugeln; die Dämpfung dieser Elektronen-Kollektivschwingung erfolgt durch rein Ohmsche Verluste, deren Größe sich zurückführen läßt auf die Einschränkung der mittleren freien Weglänge durch die Kugeldimensionen.

In diese Beschreibung geht — abgesehen vom Gebiet der Band-Band-Absorption — die Brechzahl des massiven Materials nicht ein, der Verlauf der Absorptionskurve enthält als einzige charakteristische Materialkonstante des Goldes die Energie der Fermi-Grenze.

§ 1. Literaturübersicht und Problemstellung

In der vorliegenden Untersuchung soll das optische Verhalten eines Stoffes beschrieben werden durch Angabe der komplexen Dielektrizitätskonstanten in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Meßlichtes

$$\varepsilon = n^2 = n^2 - k^2 - i 2n k = F(\lambda) \quad (1)$$

($n = n - ik$ = komplexe Brechzahl, λ = Vakuumwellenlänge des Meßlichtes); der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten $2nk = f(\lambda)$ wird im folgenden kurz mit „Absorptionskurve“ bezeichnet.

In dieser Terminologie wird das *normale* optische Verhalten des massiven Goldes gekennzeichnet durch ein Absorptionsmaximum bei 320 m μ , ein Minimum zwischen 500 und 600 m μ und das Einsetzen der Leitfähigkeits-Absorption in der Gegend von 700 m μ (ausgezogene Kurve in Fig. 1) **.

* Auszug aus einer Darmstädter Dissertation D 17.

** Die ausgezogene Kurve wurde einer Darstellung von JOOS und KLOPPER [1] entnommen.

In kolloidaler Verteilung zeigt Gold ein *anomal*es Verhalten (gestrichelte Kurve in Fig. 1). Die Leitfähigkeits-Absorption fällt weg, an ihrer Stelle erscheint ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Absorptionsmaximum im Bereich zwischen 500 und 600 m μ , so daß die „gelbgrüne Farbe“ des massiven Goldes im Kolloid durch ein mehr oder weniger „tiefes Rot“ ersetzt wird.

Dieses sonderbare optische Verhalten des Goldes in kolloidaler Verteilung ist seit über 50 Jahren Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen gewesen; die im folgenden wiedergegebene Literaturübersicht kann daher keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben, sie soll vielmehr einen ordnenden Überblick über die Deutungsversuche der Anomalien geben*. Man kann diese Deutungsversuche zusammenfassen in zwei große Gruppen: die eine Gruppe setzt voraus, daß die Brechzahl n_0 der Metallteilchen im Kolloid die gleiche ist wie die des unendlich ausgedehnten Metalles n_∞ : $n_0 = n_\infty$. Die andere Gruppe legt ihren Berechnungen die Vermutung zugrunde, daß die Brechzahl n_0 sehr kleiner Teilchen (Durchmesser kleiner als die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen im unendlich ausgedehnten Metall) eine Funktion des Teilchendurchmessers wird, also von der Brechzahl des unendlich ausgedehnten Metalles abweicht: $n_0 = n_0(\varnothing) \neq n_\infty$.

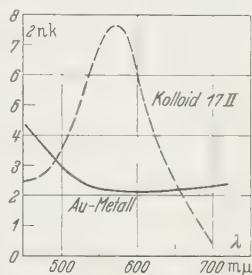


Fig. 1. Normales und anomales Verhalten des Goldes. — spektraler Verlauf der Absorption des massiven Goldes (nach JOOS und KLOPPER). --- Beispiel für eine anomale Absorptionskurve eines Goldkolloids

a) Deutungsversuche mit der Voraussetzung $n_0 = n_\infty$. MAXWELL [3] und SENNETT und SCOTT [4] versuchen ausgehend von dieser Voraussetzung das anomale optische Verhalten dadurch zu erklären, daß sie die elektrische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Metallkugeln des Kolloids berücksichtigen, sie gelangen bei der Beschreibung der Dielektrizitätskonstanten des Kolloids zur Endgleichung

$$\frac{\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_u} - 1}{\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_u} + 2} = q \cdot \frac{\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_u} - 1}{\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_u} + 2}. \quad (2)$$

Hierin ist ε_L die komplexe Dielektrizitätskonstante der kolloidalen Lösung, ε_∞ die komplexe Dielektrizitätskonstante des unendlich ausgedehnten Metalles, ε_u die Dielektrizitätskonstante des Mediums, das die Metallkugeln umgibt (alle diese Größen in Abhängigkeit von der

* Ausführliche Literaturangaben findet man bei SCHOPPER [2].

Wellenlänge des Meßlichtes) und

$$q = \frac{\text{Metallvolumen}}{\text{Kolloidvolumen}} \quad (3)$$

der Füllfaktor, der die Volumenkonzentration des Metalles im Kolloid wiedergibt. Eine Aufspaltung der Gl. (2) in Real- und Imaginärteil liefert die Absorptionskurve $2n_L k_L = f(\lambda)$, die nur vom Füllfaktor q , nicht aber von der Teilchengröße abhängt: Kolloide mit gleichem Füllfaktor, aber verschiedener Teilchengröße müssen nach diesem Deutungsversuch die gleiche Absorptionskurve haben.

GANS [5], DAVID [6] und SCHOPPER [7] gehen von der gleichen Voraussetzung aus, sie vernachlässigen aber die elektrische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Metallteilchen des Kolloids und führen die Anomalie auf eine spezielle Teilchenform zurück: der Einfachheit halber nehmen diese Verfasser an, die metallische Phase des Kolloids bestehe aus Rotationsellipsoiden; SCHOPPER kann für dünnste Metallschichten* eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erzwingen durch Annahme einer Verteilungsfunktion für das Achsenverhältnis der Rotationsellipsoide. Das anomale optische Verhalten dünnster Schichten eines Goldkolloides läßt sich nach dem Deutungsversuch von SCHOPPER nur dann erklären, wenn man ein Maximum dieser Verteilungsfunktion bei einem Achsenverhältnis von 1:8 annimmt: das Kolloid müßte aus diskusförmigen Metallteilchen zusammengesetzt sein, die flach auf der Unterlage liegen.

Leider kann man die Übereinstimmung zwischen Experiment und dem Schopperschen Deutungsversuch nicht als eine Erklärung der anomalen optischen Eigenschaften der Metallkolloide ansehen, denn die Schoppersche Rechnung setzt voraus,

α) daß zwischen den einzelnen Rotationsellipsoiden keine elektrische Wechselwirkung auftritt, und

β) daß auf einer Fläche von $\lambda \times \lambda$ (λ = Wellenlänge des Meßlichtes) schon eine Statistik über die Achsenverhältnisse der Rotationsellipsoide möglich sein soll.

Beide Voraussetzungen sind aber bei den von SCHOPPER untersuchten Schichten sicher nicht erfüllt; denn schon die dünnste mit einer Dicke von 11 Å liefert mit dem angegebenen Füllfaktor bereits einen mittleren Oberflächenabstand der einzelnen Rotationsellipsoide von 23 Å und einen mittleren Durchmesser der Rotationsellipsoide von 250 Å; bei Berücksichtigung der Wechselwirkung müssen diese Zahlen noch ungünstiger werden.

* Vgl. HAMPE, W.: Z. Physik 152, 470 (1958) § 1, wird im folgenden immer als Teil I bezeichnet.

b) Deutungsversuche unter der Voraussetzung $n_0 = n_0(\emptyset) \neq n_\infty$. Die in § 1a diskutierten Deutungsversuche gingen von der Grundannahme aus, daß die Teilchen in der metallischen Phase des Goldes die gleichen optischen Konstanten haben wie das massive Metall; das anomale optische Verhalten des Kolloids wurde auf elektrische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen zurückgeführt bzw. durch eine spezielle Form der Teilchen erklärt. Die von dieser Grundannahme ausgehenden Deutungsversuche werden das Experiment beschreiben, solange die Metallteilchen im Sinne der Drudeschen Theorie [8] der Metallelektronen als unendlich ausgedehntes Metall anzusprechen sind; d. h.

α) die Teilchendimensionen müssen größer sein als die mittlere freie Weglänge λ_w der Leitungselektronen im unendlich ausgedehnten Material,

β) die kinetische Energie der Elektronenbewegung muß sich ausschließlich durch die magnetische Feldenergie beschreiben lassen (vgl. DAVID [6]).

Beide Bedingungen sind für die meisten Metalle nur bei Teilchendimensionen weit oberhalb von 1000 \AA erfüllt, in den zur Diskussion stehenden Kolloiden liegen die Teilchendurchmesser aber weit unterhalb der Auflösungsgrenze des Lichtmikroskops (vgl. die Untersuchungen von KIRCHNER [9] und SIEDENTOPF [10]), so daß man von den Deutungsversuchen unter § 1a keine exakt gültigen Erklärungen für die optischen Anomalien erwarten darf.

Aus diesem Grunde findet man in der Literatur immer wieder Bemühungen, die Anomalien auf andere Weise zu deuten. Auf Grund eines umfangreichen experimentellen Materials kam MEIER [11] zur folgenden Überzeugung: „Man kann in allen Fällen den Verlauf der Dispersion bei Metallen nach der Drudeschen Theorie darstellen, wenn man außer den freien Elektronen noch gebundene als wirksam zuläßt. In vielen Fällen sind diese gebundenen Elektronen sogar von ausschlaggebendem Einfluß.“ WOLTER [12] schloß aus Messungen von Goos und im Anschluß an einen ganz allgemeinen Ansatz für $2nk$ nach der Dispersionstheorie von PLANCK ebenfalls auf eine Resonanz, gab sogar die Anzahl f der freien Elektronen pro Atom in Abhängigkeit von der Schichtdicke an und stellte fest, daß man eine Metallschicht optisch charakterisieren kann durch drei Größen

- a) Lage des Absorptionsmaximums,
- b) Halbwertsbreite der Absorptionskurve,
- c) Anzahl f der Resonanzelektronen pro Atom.

Diese Behauptung wird sehr eindrucksvoll unterstützt durch Phasennmessungen, die FAUST [13] an Silberschichten durchführt, und die in

Abhängigkeit von der Dicke der Silberschicht aufgetragen die typische Dispersionskurve eines schwingenden Dipols nachzeichnen.

Wieder vertreten die drei genannten Arbeiten eine große Anzahl von Untersuchungen, die alle den Schluß nahe legen, daß die optischen Konstanten sehr kleiner Metallkörner stark von denen des massiven Materials abweichen; eine zusammenfassende Übersicht findet man über diese Untersuchungen bei HEAVENS [14].

Auf Grund des bisher vorliegenden experimentellen Materials war eine Entscheidung darüber nicht möglich, welcher der drei skizzierten Deutungsversuche in der Lage ist, die anomalen optischen Eigenschaften einer dünnen Kolloidschicht zu beschreiben. Im Prinzip ist aber eine derartige Entscheidung sehr einfach, man benötigt dazu nur eine Anzahl von Kolloiden mit dem gleichen Füllfaktor aber verschiedener Teilchengröße. Zeigen diese Kolloide eine Abhängigkeit der Absorptionskurve von der Teilchengröße, dann scheidet der Maxwellsche Erklärungsversuch aus, nach MAXWELL hängt die Absorptionskurve nur vom Füllfaktor, nicht aber von der Teilchengröße ab (vgl. § 1a). Wenn diese Kolloide in dünner Schicht vorliegen und anomale optische Eigenschaften zeigen, obwohl sie aus Kugeln aufgebaut sind, dann scheidet auch der Erklärungsversuch von DAVID und SCHOPPER aus, der zur Erklärung der Anomalien sehr flache Rotationsellipsoide benötigt.

Im § 3 wird sich herausstellen, daß nur die von MEIER [11] vermutete und von WOLTER [12] ganz allgemein formulierte Resonanztheorie in der Lage ist, die nach dem soeben aufgestellten Schema durchgeführten Meßreihen zu erklären, und daß man die experimentellen Ergebnisse im Rahmen der Meßgenauigkeit richtig beschreibt, wenn man das allgemeine Bild WOLTERS auf den Fall der Plasmaresonanz spezialisiert.

§ 2. Experimentelle Einzelheiten

Der angegebene Weg zur Entscheidung zwischen den drei Deutungsversuchen in § 1 ist im Prinzip sehr einfach, erfordert aber einen relativ großen experimentellen Aufwand: man muß für eine möglichst zutreffende Beschreibung des Kolloids die folgenden Größen

- a) den Füllfaktor,
- b) die Korngröße und die Kornform und
- c) Durchlässigkeit und Reflexionsvermögen der Kolloidschicht in Luft und im Trägermaterial in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Meßlichtes möglichst am gleichen Präparat bestimmen. Dieser meßtechnische Aufwand war bisher nicht möglich, da bei den bisherigen Untersuchungen einerseits kein *direktes* Verfahren bei der Ermittlung des Füllfaktors

angewandt wurde und weil andererseits der Punkt *b*) ein sehr leistungsfähiges Elektronenmikroskop voraussetzt.

Das Meßobjekt der vorliegenden Untersuchung — ein festes Kolloid Gold—SiO₂ — wurde bereits im Teil I ausführlich beschrieben.

a) **Bestimmung des Füllfaktors.** Die Ermittlung des Füllfaktors erfolgte nach dem im Teil I wiedergegebenen Schema, der Füllfaktor wird danach *direkt* gemessen und ist bis auf einen mittleren relativen Fehler von etwa 15 % bekannt.

b) **Korngrößenbestimmung.** Unmittelbar neben dem Kieselglas-Objektträger waren während der Kolloidherstellung elektronenmikroskopische Objektträger angeordnet (vgl. Teil I, Fig. 1). Da das interessierende Metall auf beiden Trägern in SiO eingebettet wird, darf man erwarten, daß die elektronenmikroskopischen Aufnahmen Teilchengrößen wiedergeben, die auch für die optischen Messungen verbindlich sind.

Für die Auswertung sind vor allem Schichten mit Teilchendurchmessern von 20 bis 30 Å interessant. Bei Kugeln mit so kleinem Durchmesser steht zur Streuung der Elektronen nur wenig Masse zur Verfügung, so daß die Aufnahmen nicht sehr kontrastreich sind*. Außerdem muß man bei einer Gesamtschichtdicke von 100 bis 150 Å damit rechnen, daß in Richtung des Elektronenstrahles mehrere Kugeln mehr oder weniger versetzt hintereinander liegen; man kann oft nicht unterscheiden, ob das Bild durch ein Teilchen oder eine ganze Reihe von Teilchen erzeugt wird. Beide Gründe führen auf eine sehr subjektive Auswertung der Aufnahmen, so daß die mitgeteilten Korngrößenverteilungen mit großer Vorsicht zu betrachten sind. Für eine Korngrößenverteilung wurden etwa 1000 Teilchen vermessen, der Mittelwert des Kugeldurchmessers hat trotz dieses Aufwandes sicher einen Fehler von etwa $20\% \pm 6 \text{ Å}^{**}$.

Bei der Auswertung der Originalaufnahmen wurde die Anzahl der Teilchenbilder ermittelt, deren Durchmesser im Intervall zwischen 0 bis 0,1 mm der Meßlupe lag (bei einer Gesamtvergrößerung von 180 000fach entspricht 0,1 mm etwa 5,5 Å), diese Anzahl wird durch den ersten senkrechten Strich in der Korngrößenverteilung der Fig. 2 und 3 dargestellt. Der zweite senkrechte Strich charakterisiert die Anzahl der Teilchen, deren Durchmesser größer als 0,1 mm ($\hat{=}$ 5,5 Å) aber kleiner als 0,2 mm ($\hat{=}$ 11 Å) war; usw.

c) **Optische Messungen.** Wenn Metallschichten so dünn sind, daß der optische Weg bei senkrechtem Einfall einer ebenen Lichtwelle

* Für die elektronenmikroskopische Untersuchung der Kolloidschichten möchte ich Herrn Dipl.-Phys. H. GÄRTNER meinen Dank sagen.

** Das Auflösungsvermögen des verwendeten Elektronenmikroskops wird mit $\pm 6 \text{ Å}$ angegeben.

klein ist gegenüber der Wellenlänge des Meßlichtes, dann kann man die elektrische Feldstärke in der Schicht zu jedem Zeitpunkt als räumlich konstant ansehen: man interessiert sich in diesem Fall nicht mehr für die Wellenlänge und die Dämpfung der Lichtwelle im Medium, sondern beschreibt die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Welle und dünner Schicht anschaulicher durch Angabe der Polarisierung und der dielektrischen Verluste. Die charakteristische Materialkonstante ist in diesem Fall die Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon = n^2 = n^2 - k^2 - i 2n k. \quad (4)$$

Die dielektrischen Verluste derartiger Schichten (bisher kurz mit „Absorption“ bezeichnet) kann man nach WOLTER [15] aus den Wolterschen Identitäten (5) berechnen, wenn man die drei Verhältnisse I_d/I_0 , I_r/I_0 , I'_r/I_0 experimentell ermittelt hat. (I_0 = einfallende Strahlungsleistung, I_d = Strahlungsleistung nach Durchgang durch die Schicht, I_r = an der Grenzfläche Schicht-Luft reflektierte Strahlungsleistung, I'_r = an der Grenzfläche Schicht-Träger reflektierte Strahlungsleistung.)

$$\left. \begin{aligned} 2n_L k_L \cdot d &= \frac{n_3 \lambda}{2\pi} \cdot \frac{1 - \frac{I_d}{I_0} - \frac{I_r}{I_0}}{\frac{I_d}{I_0}} \\ 2n_L k_L \cdot d &= \frac{\lambda}{2\pi} \cdot \frac{1 - \frac{I_d}{I_0} - \frac{I'_r}{I_0}}{\frac{I_d}{I_0}} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Hierin ist d die Dicke der Kolloidschicht, λ die Vakuumwellenlänge des Meßlichtes und n_3 die Brechzahl des Schichtträgers. Der Index L in $2n_L k_L$ soll daran erinnern, daß sich diese Größe auf die kolloidale Lösung bezieht.

Im Zähler der rechten Seite von (5) tritt die Differenz $\left(1 - \frac{I_d}{I_0} - \frac{I_r}{I_0}\right)$ auf. Mit den Wolterschen Identitäten kann man nur Schichten mit $|n| d \ll \lambda$ auswerten, man darf also nur Schichten mit $d \lesssim 150 \text{ \AA}$ für die Messung zulassen. Derartige Schichten sind aber für einen großen Wellenlängenbereich praktisch durchsichtig, so daß $\frac{I_d}{I_0} \approx 1$ ist. Wenn man den Fehler bei der Berechnung von $2n_L k_L$ klein halten will, muß man die Größen I_d/I_0 , I_r/I_0 und I'_r/I_0 sehr genau messen.

Das zu diesem Zweck entwickelte Spektralphotometer (Doppelmonochromator der Firma Leiss mit Photozellenverstärker und logarithmischem Schreiber, vergleichende Wechsellichtmethode) gestattete die Registrierung der drei Verhältnisse mit einem Gesamtfehler bei der Ermittlung der Strahlungsleistung von weniger als 1% im Wellenlängenbereich zwischen 300μ und 3μ innerhalb von etwa zweieinhalb Stunden.

Im interessierenden Wellenlängenbereich zwischen 450 und 700 m μ traten Maxima mit einer Halbwertsbreite von z.T. weniger als 50 m μ auf. Eine genaue Erfassung eines solchen Maximums erfordert einen Wellenlängenabstand der einzelnen Meßpunkte von etwa 3 m μ . Wenn diese Meßpunkte die Eigenschaften der Schicht bei der vorliegenden Wellenlänge charakterisieren sollen, darf der „chromatische Fehler“ des Meßlichtes 2 m μ nicht übersteigen. Die Spalte des Doppelmonochromators wurden daher so schmal gewählt, daß im Meßlicht von 550 m μ die beiden Komponenten in den Gebieten $\lambda_{1,2} = (550 \pm 2,5)$ m μ mit weniger als 30% der Strahlungsleistung des Meßlichtes vertreten waren. Die kleinen Spaltbreiten erforderten eine hohe Ansprechempfindlichkeit bei der Messung der Bestrahlungsstärke in der Ebene der Photokathode. Sie lag im kurzwelligen Bereich bei 10^{-10} W/cm². Als Lichtquelle diente eine 30 W-Glühlampe.

Wenn man die beiden Wolterschen Identitäten (5) durcheinander dividiert, bekommt man

$$1 - \frac{I_d}{I_0} - \frac{I'_r}{I_0} = n_3 \left(1 - \frac{I_d}{I_0} - \frac{I_r}{I_0} \right), \quad (6)$$

$$\frac{I'_a}{I_a} = n_3. \quad (7)$$

(I_a = in der Schicht absorbierte Strahlungsleistung beim Einfall von der Luftseite her, I'_a = die entsprechende Größe beim Einfall von der Trägerseite her.) Nach WOLTER darf man diese Gleichung als Kontrolle dafür benutzen, ob die Auswertung der vorliegenden Schicht noch in den Gültigkeitsbereich der Identitäten fällt oder nicht. Für alle Schichten in der Tabelle 1 waren die Gesamtabweichungen von der Gl. (7) im interessierenden Bereich kleiner als 5%; der Gang der systematischen Abweichung mit wachsender Wellenlänge ließ vermuten, daß die Bedingung $|n| d \ll \lambda$ nicht streng erfüllt war. Eine genaue Angabe des Meßfehlers ist prinzipiell nicht möglich, da die Größe der Abweichung durch Real- und Imaginärteil der Brechzahl gegeben ist, bei der Messung aber nur die Kombination $2n_L k_L$ ermittelt wurde.

Sobald die Durchlässigkeit der Schicht größer wird als 0,95, übersteigen die Gesamtabweichungen von der Gl. (7) 5%, der Grund dafür liegt in der Fortpflanzung des relativen Fehlers bei der Differenzbildung in (5); bei den meisten Schichten ist das oberhalb 660 m μ der Fall.

Aus Gl. (5) ergibt sich der Wert von $2n_L k_L$ nach Division durch die Schichtdicke d . Nach Teil I, § 3 hat man bei der Schichtdickenmessung mit einem relativen Fehler von 7% zu rechnen, so daß der mittlere relative Fehler der Größe $2n_L k_L$ für Wellenlängen unterhalb von 650 m μ etwa 10% beträgt.

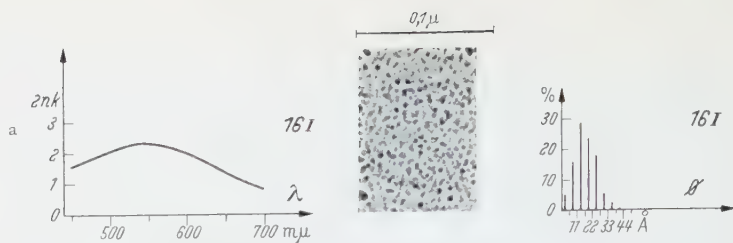


Fig. 2a. Präparat 16, nach 2 Tagen Lagerung an Luft bei Zimmertemperatur

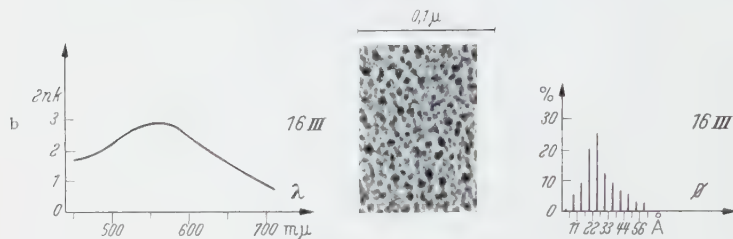


Fig. 2b. Wie 2a, jedoch nach Temperung 20 min bei 400° C an Luft

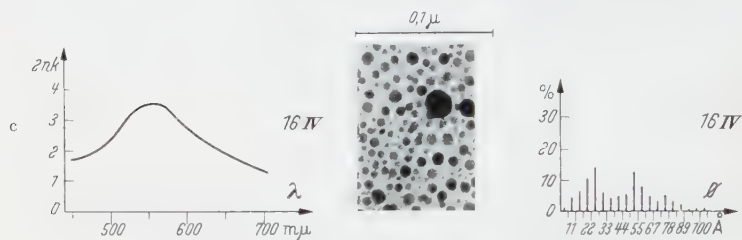


Fig. 2c. Wie 2b, jedoch nach Temperung 40 min bei 500° C an Luft

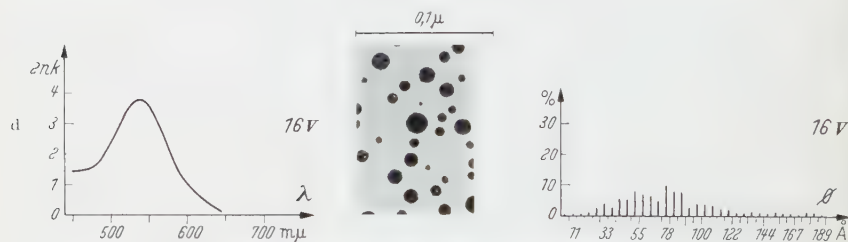


Fig. 2d. Wie 2c, jedoch nach Temperung 20 min bei 850° C an Luft

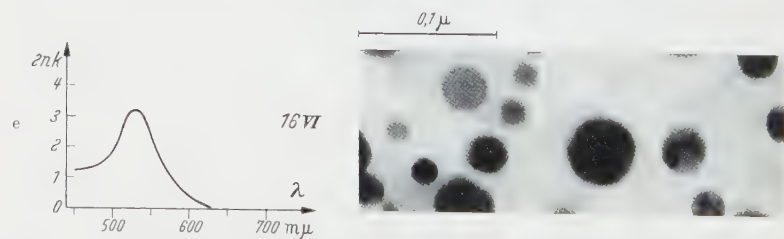


Fig. 2e. Wie 2d, jedoch nach Temperung 20 min bei 850° C an Luft

Fig. 2. Absorptionskurve, elektronenmikroskopische Aufnahme und Korngrößenspektrum von Präparat 16, Schichtdicke 100 \AA , Füllfaktor 0,16, Gesamtvergrößerung 180000fach

§ 3. Anwendung der Plasmatheorie auf Metallkolloide großer Konzentration

Die in § 2 beschriebenen Meßmethoden gestatten die Durchführung des Meßprogramms, das am Schluß des § 1 kurz skizziert wurde und das entscheiden soll, welcher der drei in der Einleitung beschriebenen

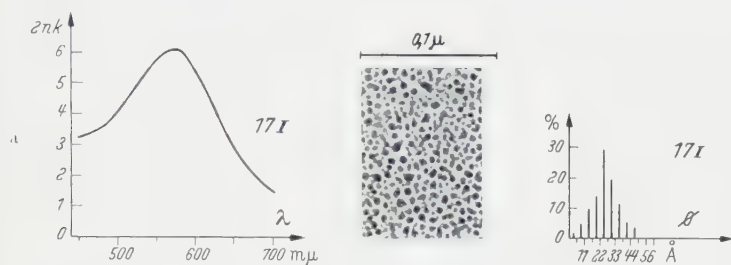


Fig. 3a. Präparat 17 nach 2 Tagen Lagerung an Luft bei Zimmertemperatur

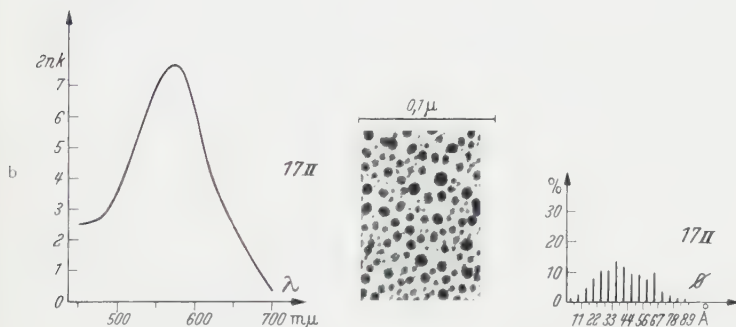


Fig. 3b. Wie 3a, jedoch nach Temperung 15 min bei 350°C an Luft

Fig. 3. Absorptionskurve, elektronenmikroskopische Aufnahme und Korngrößenspektrum von Präparat 17, Schichtdicke 65\AA , Füllfaktor 0,22, Gesamtvergrößerung 180000fach

Deutungsversuche in der Lage ist, die Absorptionskurve dünner Kolloidschichten Gold— SiO_2 quantitativ zu beschreiben.

Fig. 2a zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer Kolloidschicht, hergestellt nach dem in Teil I, § 2 beschriebenen Aufdampfverfahren, nach etwa zwei Tagen Lagerung an Luft. Die Figur enthält außerdem ein Korngrößenspektrum und die dazugehörige Absorptionskurve. Aus diesem Ausgangspräparat 16_I lassen sich durch Temperung die Präparate 16_{III} bis 16_{VI} erzeugen; alle diese Kolloide haben den gleichen Füllfaktor, sie unterscheiden sich nur in der Teilchengröße. Aus Fig. 2a—e und 3a—b folgt eine starke Abhängigkeit der Absorptionskurve von der Teilchengröße; nach den Betrachtungen in § 1a scheidet daher die Theorie von MAXWELL für die Beschreibung des Experimentes aus.

Auch der Deutungsversuch von DAVID und SCHOPPER kann das Experiment nicht erklären, denn das Metallkolloid liegt in dünner Schicht vor, es zeigt stark anomale optische Eigenschaften ohne einen merklichen Anteil an Teilchen aufzuweisen, die von der Kugelform abweichen; Rotationsellipsoide mit einem Achsenverhältnis von 1:8 treten mit Sicherheit nicht auf.

Die vorliegende Untersuchung versucht daher, den experimentellen Befund auf das von MEIER [11] und WOLTER [12] entworfene Bild einer Resonanz zurückzuführen. Als Ausgangspunkt dient die Drudesche Theorie der Metallelektronen.

Die freien Elektronen in einer einzelnen Metallkugel des Kolloids bilden ein schwingungsfähiges System, als Masse wirkt die Gesamtmasse aller Leitungselektronen

$$M = N_v \cdot m \cdot V_k. \quad (8)$$

(N_v = Anzahl der Elektronen in der Volumeneinheit, m = Masse eines Elektrons, V_k = Volumen eines herausgegriffenen, kugelförmigen Teilchens.) Die rüktreibende Kraft ergibt sich aus der Verschiebung x des Ladungsschwerpunktes der Elektronen* gegenüber dem raumfest gedachten Ladungsschwerpunkt der positiven Ionen in Analogie zum Thomsonschen Atommodell

$$K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q_+ \cdot Q_-}{x^2} = D \cdot x. \quad (9)$$

($Q_+ = N_v \cdot e \cdot V_k$ = Ladung aller positiven Ionen in V_k , e = Elementarladung, $Q_- = x^3/R^3 \cdot Q_+$, R = Radius der Metallkugel, ϵ_0 = Influenzkonstante.) Die Eigenfrequenz dieses schwingungsfähigen Gebildes ist

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{N_v \cdot e^2}{3\epsilon_0 m}}. \quad (10)$$

Die Frequenz $\omega = \sqrt{\frac{N_v \cdot e^2}{\epsilon_0 m}}$ wurde schon als eine charakteristische Frequenz in der Metalloptik von DRUDE für ein unendlich ausgedehntes Material angegeben. JENSEN [16] erhielt (10) bei der Lösung des Eigenschwingungsproblemcs für ein Fermi-Gas mit kugelsymmetrischer Ladungsverteilung und konnte zeigen, daß für diesen Fall der Druck des Elektronengases keine meßbare Korrektur liefert.

Bettet man die Metallkugel in ein umgebendes Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_u ein, dann ist

$$\omega_{0\epsilon} = \sqrt{\frac{N_v e^2}{3\epsilon_0 m}} \cdot \sqrt{\frac{1}{\epsilon_u}} = \omega_0 \sqrt{\frac{1}{\epsilon_u}}. \quad (11)$$

* Die Annahme: die Leitungselektronen bilden für die Deutung der Plasmaw Schwingung ein praktisch starres Gitter, wird von BOHM [17] für Metallelektronen gerechtfertigt.

Die Beschreibung des spektralen Verlaufes $2nk=f(\lambda)$ erfordert eine Annahme über die Dämpfung der Plasmaschwingungen in kleinen Metallkugeln. Die Abstrahlungsverluste der Dipole sind im sichtbaren Gebiet vernachlässigbar klein, da die Dipollängen unter 100 Å liegen. Weiter unten wird gezeigt werden, daß man die Dämpfung in erster Näherung auf Leitfähigkeitsverluste zurückführen kann; für die angenäherte Rechnung wird aus diesem Grund eine geschwindigkeitsproportionale „Reibungskraft“ in die Bewegungsgleichung der Elektronenwolke eingesetzt. Man bekommt bei Vernachlässigung der Wechselwirkung

$$\left. \begin{aligned} M\ddot{x} + r\dot{x} + D x &= Q \cdot \mathfrak{E}_0 e^{i\omega t} \\ \ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x &= \frac{e}{m} \cdot \mathfrak{E}_0 e^{i\omega t} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Bei der Lösung dieser Differentialgleichung für erzwungene Schwingungen hat man zu berücksichtigen, daß der Dipol (die herausgegriffene Metallkugel) in ein Füllmaterial mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_u eingebettet ist und daß sich die einzelnen Metallkugeln elektrisch gegenseitig beeinflussen*, also verstimmen. Die Lösung der Differentialgleichung liefert dann die Bewegung des Ladungsschwerpunktes der Elektronen in Abhängigkeit von der Frequenz des Meßlichtes, also das frequenzabhängige Dipolmoment der einzelnen Metallkugel. Daraus läßt sich die Polarisation der gesamten Kolloidschicht und damit die Dielektrizitätskonstante ϵ_L des Kolloids errechnen, deren Imaginärteil in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Meßlichtes schließlich die gesuchte Absorptionskurve darstellt. Die Rechnung ergibt

$$2n_L k_L = \epsilon_u \cdot \frac{3q \omega_0^2 \epsilon \cdot \omega \gamma}{(\omega_0^2 \epsilon q - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad (13)$$

mit

$$\omega_{0\epsilon q} = \sqrt{\frac{N_v \cdot e^2}{3 \epsilon_0 m}} \cdot \sqrt{\frac{1-q}{\epsilon_u}} = \omega_0 \sqrt{\frac{1-q}{\epsilon_u}} \quad (14)$$

Aus (14) folgt, daß die Resonanzfrequenz der Plasmaschwingung mit wachsendem Füllfaktor q und wachsender Dielektrizitätskonstante ϵ_u des umgebenden Mediums abnimmt.

Für Na-Kolloide sehr kleiner Konzentration im NaCl-Kristall genügt bereits die Brechzahl $n=1,55$ des NaCl, um die Drudesche Plasmaresonanzfrequenz des Natriums soweit zu erniedrigen, daß die Plasmaresonanz bei 563 m μ erscheint, also genau da, wo SAVOSTIANOWA [18] ein Maximum in der Absorptionskurve gefunden hat.

SERAPHIN [19] bekommt unterhalb von 500 m μ Abweichungen zwischen dem experimentell ermittelten Absorptionskoeffizienten von sehr verdünnten kolloidalen Goldlösungen und den Aussagen der Theorie von MIE. Er versucht diese Abweichung auf ähnliche Weise mit der Plasmatheorie zu deuten, findet aber kein Resonanzmaximum, da der Füllfaktor etwa 10^{-6} und ϵ_u etwa 1,3 ist, so daß das Resonanzmaximum noch in das Gebiet der Band-Band-Absorption des massiven Goldes fällt.

* Diese Beeinflussung wird nach CLAUSIUS-MOSSOTTI erfaßt.

In Gl. (13) sind $2n\kappa = f(\lambda)$ und q nach § 2 experimentell zugänglich; der Vergleich zwischen Experiment und Deutungsversuch kann also im Prinzip so vorgenommen werden: der experimentellen Absorptionskurve (ausgezogene Kurven in Fig. 5 und 6) wird eine theoretische Kurve (gestrichelte Kurven in Fig. 5 und 6) vom Typ der Gl. (13) durch Vorgabe der Resonanzfrequenz $\omega_{0\text{f}q}$, der maximalen Absorption $(2n_L \kappa_L)_{\text{max}}$ und der Halbwertsbreite angepaßt. Die Lage der Resonanzfrequenz der angepaßten Kurve ist dann ein Maß für die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums ϵ_u , die maximale Absorption gestattet eine Aussage über die Anzahl der freien Elektronen pro Atom f_{Pl} , die an der Plasmaschwingung teilnehmen, und die Halbwertsbreite der Absorptionskurve bestimmt die Größe γ , die die Dämpfung der Plasmaschwingung charakterisiert.

Der vorgeschlagene Deutungsversuch ist *dann* in der Lage die experimentellen Ergebnisse zu beschreiben, wenn sich die drei so errechneten Werte für ϵ_u , f_{Pl} und γ mit charakteristischen Größen des Kolloids verbinden lassen, die auf Grund völlig anders gearteter Experimente gewonnen werden können.

Die Auswertung der experimentellen Absorptionskurven nach diesem Prinzip wird durch das Auftreten einer weiteren, für das Gold spezifischen Absorption erschwert; § 4 beschreibt den Weg, der bei der Berücksichtigung dieses Absorptionsanteils eingeschlagen wurde.

§ 4. Berücksichtigung der Band-Band-Absorption des Goldes

Im sichtbaren Spektralgebiet läßt sich die Absorption des massiven Goldes auf drei verschiedene Absorptionsmechanismen zurückführen:

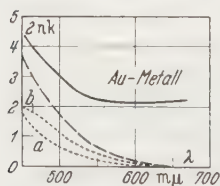


Fig. 4. Zerlegung von $2n\kappa = f(\lambda)$ für massives Au nach Joos und Klopfer.

- Gesamtabsorption, $5d^{10}6s - 5d^{10}6p$
- - - a $5d^{10}6s - 5d^96s^2$
- · · b Gesamtbeitrag der reinen Quantenabsorption (a + b)

I. Im ultravioletten Spektralgebiet wird die Absorption nach JOOS und KLOPFER [20] durch die primäre Quantensprungabsorption der Goldatome bestimmt. Da die Goldatome im Gitter zusammengefaßt sind, spalten die für diese Absorption verantwortlichen Energiewerte des freien Atoms in Energiebänder auf; die Absorption von Licht beim Übergang eines Elektrons von einem Band in ein anderes soll im folgenden kurz mit Band-Band-Absorption bezeichnet werden.

II. Im Gebiet zwischen 500 und 700 mμ kann diese primäre Quantensprungabsorption mit der Emission oder Absorption eines Schallquanten gekoppelt sein (vgl. z. B. SOMMERFELD [21]).

III. Oberhalb 700 mμ gewinnt die von DRUDE angegebene Leitfähigkeits-Absorption immer mehr an Bedeutung.

Fig. 4 zeigt den von JOOS und KLOPPER angegebenen Anteil I (gestrichelte Kurve) im Wellenlängenmaßstab.

In diesem Abschnitt soll nur der Einfluß der Band-Band-Absorption auf die experimentellen Kurven diskutiert werden, dieser Einfluß ist nach Fig. 4 durch die gestrichelte Kurve gegeben. Ein merklicher Beitrag oberhalb 600 mμ ist nicht zu bemerken*.

Tabelle 1. Charakteristische Daten einiger Kolloidschichten

d = Schichtdicke, q = Füllfaktor, γ^{-1} = Abklingzeit, λ_w = mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen, R = Radius der Metallkugel, ϵ_u = Dielektrizitätskonstante des Einbettungsmediums, f_{Pl} = Anzahl der freien Elektronen pro Atom bei der Plasmaschwingung. (Zur Genauigkeit der einzelnen Größen vgl. § 2.)

Schicht	d Å	q	γ sec ⁻¹	λ_w Å	R^{**} Å	ϵ_u	f_{Pl}
10	106	0,15	$1,23 \cdot 10^{15}$	11,3	5—9	1,3	0,31
13	96	0,11	1,0	13,9	8—11	2,6	0,43
16I	100	0,16	$1,07^{***}$	13	5—9	1,2	0,27
16III	100	0,16	0,93	14,9	11—14	1,3	0,29
16IV	100	0,16	1,0	13,9	11—14	1,4	0,3
			0,6	23,2	25—28		
16V	100	0,16	0,39	35,6	25—28	1,1	0,24
					36—39		
16VI	?	(0,08)	0,31	44,8	—	(1)	0,22
17I	65	0,22	0,67	20,8	11—14	1,4	0,31
17II	65	0,22	0,49	28,4	16—20	1,3	0,29
19I	154	0,12	0,90	15,5	8—11	1,2	0,26
19III	154	0,12	0,82	17	8—11	1,2	0,24
19IV	154	0,12	0,89	15,6	11—14	1,5	0,29
19V	154	0,12	0,71	19,6	11—14	1,4	0,26
19VI	154	?	0,39	35,6	14—22	1,2	0,25

Die Berücksichtigung der gestrichelten Kurve bei den experimentellen Kurven wird dadurch erschwert, daß nach Fig. 4 ihr Beitrag bei 450 mμ etwa 3,6 ist, ein Wert, der bei keiner experimentellen Kurve für Kolloidschichten erreicht wurde. Aus diesem Grunde wurde folgendermaßen verfahren:

a) Aus dem langwelligen Abfall der experimentellen Absorptionskurve berechnet sich als erste Näherung für die Größe γ der Wert γ' . (In diesem Gebiet stört die Band-Band-Absorption wenig.)

b) Mit diesem γ' ergibt (13) einen Wert $(2n_L k_L)'_{Pl. Res.}$ für die Wellenlänge 450 mμ.

* Bei allen Betrachtungen dieses Abschnittes ist zu beachten, daß die Zerlegung von JOOS und KLOPPER eine von sehr vielen möglichen Zerlegungen ist.

** Die beiden Zahlen für R sollen das Intervall charakterisieren, das prozentual die meisten Teilchen enthält.

*** $\gamma = 1,07 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ entspricht einem logarithmischem Dekrement $A = 1,0$.

c) Alle Ordinaten der gestrichelten Kurve $a + b$ in Fig. 4 werden proportional verkleinert, so daß für $450 \text{ m}\mu$ gilt:

$$(2n_L k_L)_{\text{Qu. red.}} = (2n_L k_L)_{\text{exp.}} - (2n_L k_L)'_{\text{Pl. Res.}}$$

d) Die sich dadurch ergebende Kurve $(2n_L k_L)_{\text{Qu. red.}} = f(\lambda)$ wird von der experimentellen Kurve subtrahiert, man bekommt $(2n_L k_L)''_{\text{Pl. Res.}} = f(\lambda)$.

e) Der langwellige Abfall dieser Kurve $(2n_L k_L)''_{\text{Pl. Res.}}$ liefert die Größe γ , die in der Tabelle 1 aufgeführt ist.

f) Mit dieser Größe γ läßt sich auf Grund von (13)* die gestrichelte Kurve (Fig. 5 und 6) konstruieren; sie stellt den Bei-

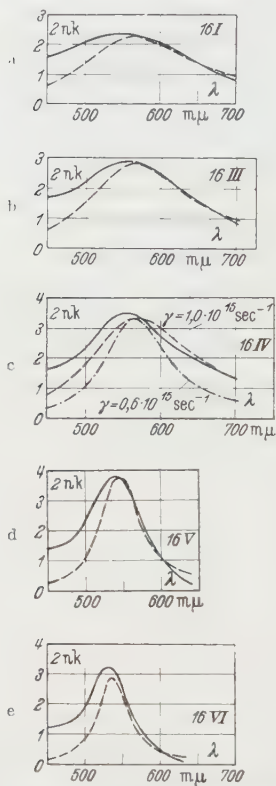


Fig. 5a—e. Zerlegung der Absorptionskurven des Präparates 16 (Fig. 2a—e) nach § 4. ——— experimentelle Kurve $(2n_L k_L)_{\text{exp.}}$, - - - Anteil der Plasmaresonanz $(2n_L k_L)_{\text{Pl. Res.}}$.

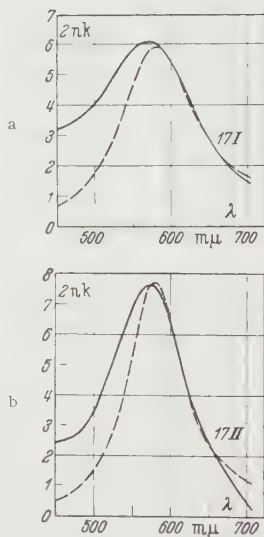


Fig. 6a u. b. Zerlegung der Absorptionskurven des Präparates 17 (Fig. 3a—b) nach § 4. ——— experimentelle Kurve $(2n_L k_L)_{\text{exp.}}$, - - - Anteil der Plasmaresonanz $(2n_L k_L)_{\text{Pl. Res.}}$.

trag der Plasmaschwingungs-Theorie zur experimentellen Kurve $(2n_L k_L)_{\text{exp.}} = f(\lambda)$ (ausgezogene Kurve) dar.

Mit Hilfe dieses Rechenschemas kann man die Dielektrizitätskonstante ϵ_u des Einbettungsmediums, die für die Dämpfung charakteristische Größe γ und die Anzahl der freien Elektronen pro Atom f_{Pl} (die an der Schwingung teilnehmen) in erster Näherung ermitteln. Diese Werte

* In (13) wurde an dieser Stelle die Verschiebung der Resonanzfrequenz infolge Dämpfung berücksichtigt.

sind für die Präparate 10, 13, 16, 17 und 19 in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Voraussetzung für die Zahlenangaben in Tabelle 1 ist die Annahme der Kugelgestalt der einzelnen Metallteilchen*.

§ 5. Vergleich zwischen Experiment und den Aussagen der Plasmatheorie

Nach den Betrachtungen am Schluß von § 3 kann man das anomale optische Verhalten der Kolloidschichten durch eine Plasmaresonanz erklären, wenn man die drei errechneten Größen ϵ_u , γ und f_{PI} in Tabelle 1 experimentell rechtfertigen kann.

a) Diskussion der Dielektrizitätskonstanten des umgebenden Mediums ϵ_u .

Im Verlauf der Vorbehandlung der untersuchten Kolloidschichten (Teil I, § 2 und Teil II, § 3) wird das aufgedampfte SiO wahrscheinlich völlig durchoxydiert. Während man nach HASS [22] geeignet hergestellte SiO-Schichten relativ gut kennt, weiß man von den Eigenschaften des durchoxydierten Materials nur sehr wenig, besonders dann, wenn es in Form von sehr dünnen Schichten vorliegt. Einen Anhaltspunkt für die Deutung der kleinen ϵ_u -Werte in der Tabelle 1 bekommt man, wenn man den durchoxydierten Schichten ähnliche Eigenschaften zuschreibt, wie den SiO₂-Körnern, die KÄMPF [23] eingehend untersucht hat. KÄMPF findet nach Temperung seines Standard-Ausgangspräparates (gesintertes Silikagel in Form von Körnern mit $250 \mu \leq \varnothing \leq 300 \mu$) bei Temperaturen zwischen 300 und 700° C ein Material vor mit einer spezifischen Oberfläche von etwa 600 m²/g. Bei spezifischen Oberflächen dieser Größenordnung muß praktisch jedes zweite Molekül an der Oberfläche liegen: KÄMPF schließt aus anderen Messungen auf sehr lange, zylindrische Poren mit einem mittleren Durchmesser von 13 Å, die er auch elektronenmikroskopisch nachweisen konnte. Nach Temperung bei 400° C findet KÄMPF eine maximale Wasseraufnahme im Präparat: die Poren sind also je nach Temperungs-Temperatur mehr oder weniger mit Wasser ausgefüllt.

Ob man das durchoxydierte SiO der Kolloidschichten mit den Präparaten von KÄMPF identifizieren darf, kann nur eine ins Einzelne gehende Untersuchung zeigen. Immerhin weist der Untergrund von Fig. 2d eine Struktur auf, die der der Kämpfschen Aufnahmen sehr ähnlich ist: man wird annehmen dürfen, daß das Einbettungsmedium der Goldkugeln sehr locker aufgebaut ist und muß dann mit ϵ_u -Werten rechnen, die wesentlich kleiner sind als die des kompakten Materials.

* Wenn man die Kugeln durch Rotationsellipsoide ersetzen würde mit einem Achsenverhältnis von 1:2 und mit statistisch orientierter Rotationsachse, dann hätte man mit einer Rotverschiebung der Resonanzstelle um maximal 5% zu rechnen. Nach Fig. 2 und 3 sind derartige Rotatoinsellipsoide aber relativ selten.

Der Abfall der Dielektrizitätskonstanten (beispielsweise $16_{IV}-16_V-16_{VI}$) ist sicher nicht reell; er wird dadurch vorgetäuscht, daß die Kugeln bei ihrem weiteren Anwachsen immer mehr aus der SiO_2 -Schicht herausragen. Dadurch wächst die „Schichtdicke“ und der Füllfaktor nimmt ab. Bei Schicht 16_{VI} (Fig. 2e) sind die Körner so groß geworden, daß auf Grund der elektronenmikroskopischen Aufnahme $\epsilon_u = 1$ gesetzt wurde. In diesem Fall errechnete sich die dazugehörige Größe q zu 0,08.

b) Die Dämpfung der Plasmaschwingung. Bei der Einführung der Plasmaschwingung in § 3 spielte γ die Rolle einer reinen Rechengröße. Die physikalische Bedeutung von γ erkennt man, wenn man die Bewegungsgleichung (12) auf den Fall „unendlich ausgedehntes Medium“ anwendet: es ergibt sich wegen $D=0$ im stationären Fall ein Leitungsstrom mit einer Stromdichte $j = N_v \cdot e \cdot \dot{x} = \sigma \mathcal{E}$ und für γ der Ausdruck

$$\gamma = \frac{N_v \cdot e^2}{m \sigma}. \quad (15)$$

Ersetzt man die Leitfähigkeit σ durch die Leitfähigkeit des unendlich ausgedehnten Materials σ_∞ , dann ist (15) identisch mit der zweiten Drudeschen charakteristischen Frequenz, die für die meisten Metalle im fernen Ultraroten liegt. Die großen Werte für γ in der Tabelle 1 ($\gamma \approx 10^{15} \text{ sec}^{-1}$) lassen sich erklären, wenn man voraussetzt, daß die Theorie der Metallelektronen das Verhalten der Elektronen in kleinsten Metallkugeln noch richtig beschreibt. Man kann dann nach H. A. LORENTZ die Leitfähigkeit auf die mittlere freie Weglänge λ_w der Leitungselektronen im Metall zurückführen:

$$\sigma = \frac{2}{3} \cdot \frac{N_v \cdot e^2}{m} \cdot \frac{\lambda_w}{\bar{v}_{th}} \quad (16)$$

und bekommt mit dem Wert, den die Fermi-Statistik für die mittlere thermische Geschwindigkeit \bar{v}_{th} der Elektronen liefert:

$$\sigma = \frac{N_v \cdot e^2}{\sqrt{2m E_i}} \cdot \lambda_w \quad (E_i = \text{Energie der Fermi-Grenze}). \quad (17)$$

Eine Rechnung von EULER [24] zeigt, daß die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen in einer Metallkugel gerade gleich dem Kugelradius R ist, wenn nur Stöße an der Kugeloberfläche erfolgen*; aus diesem Grunde wurden in der Tabelle 1 die Größen λ_w und R einander gegenübergestellt.

Die Übereinstimmung zwischen λ_w und R ist erstaunlich gut** und läßt vermuten, daß sich die Größe der Dämpfung der Plasma-

* Beim Start des Elektrons von einem Punkt der Kugeloberfläche ist jede Richtung in die Kugel hinein gleich wahrscheinlich.

** Vgl. dazu die Meßunsicherheiten (§ 2) und die Extrapolation in § 4.

schwingung auf die Einschränkung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen durch die Kugeldimensionen zurückführen läßt.

c) **Bemerkungen zur Anzahl der freien Elektronen pro Atom f .** Die letzte Spalte der Tabelle 1 enthält die Anzahl der freien Elektronen pro Atom f_{Pl} , die an der Plasmaschwingung teilnehmen; f_{Pl} liegt nach Aussagen des Experimentes zwischen 0,2 und 0,5, während die Diskussion des spektralen Verlaufs der komplexen Brechzahl in den Gebieten außerhalb der Absorptionsbänder beim massiven Gold auf einen Wert von etwa 0,8 führt*. Zur Erklärung dieser Diskrepanz kann man versuchen, die Anzahl der freien Elektronen pro Atom für das Experiment „Plasmaschwingung in sehr kleinen Metallteilchen“ auf Grund der Theorie der Metallelektronen abzuschätzen. Diese Abschätzung führt auf das folgende Ergebnis:

Aus den Dimensionen des betrachteten Metallteilchens folgt einerseits die Anzahl der Leitungselektronen, andererseits aber auch die Größe der Elementarzelle im Wellenzahlraum der Leitungselektronen. Für sehr kleine Metallteilchen kann man daraus leicht auf die erlaubten Energiewerte des Leitungsbandes schließen und die Anzahl der Elektronen berechnen, die diese Energiewerte annehmen können. Bei der Anregung einer Plasmaschwingung muß jedes beteiligte Elektron ein Plasmaquant $\hbar\omega_{0eq}$ absorbieren. Da im Leitungsband alle Zustände zwischen der Energie $E = 0$ und der Energie der Fermi-Grenze $E = E_i$ besetzt sind, können nur alle die Elektronen ein Plasmaquant aufnehmen, deren Energie E im Bereich liegt

$$E_i - \hbar\omega_{0eq} < E \leq E_i. \quad (18)$$

Ein durchgerechnetes Beispiel zeigt, daß nur etwa 50% aller Leitungselektronen eine thermische Energie E haben, die in dem durch (18) gekennzeichneten Bereich liegt: selbst bei völlig „freien“ Leitungselektronen ($f=1$) im Metall können nur $f_{Pl} \approx 0,5$ Elektronen pro Atom an der Plasmaschwingung teilnehmen.

Die Erfahrung zeigt, daß die Größe f nicht nur durch das Meßverfahren, sondern auch vom periodischen Potential des Metallgitters beeinflusst wird; dieser Einfluß dürfte die Größe f_{Pl} weiter verkleinern, so daß die experimentellen Werte für f_{Pl} in der Tabelle 1 durchaus den Werten entsprechen, die man auf Grund der Theorie der Metallelektronen zu erwarten hat.

Eine genauere Diskussion der Größe f_{Pl} ist im augenblicklichen Stadium der Untersuchung verfrüht, da die Unsicherheiten bei der Ermittlung des experimentellen Wertes für f_{Pl} zu groß sind.

* Vgl. z. B. FRÖHLICH [25].

Die Abschätzungen im Rahmen von § 5 zeigen, daß man das anomale optische Verhalten dünner Metall-Kolloidschichten im Rahmen der Meßgenauigkeit durch eine Plasmaresonanz der Leitungselektronen erklären kann. Diese Erklärung ist im Gegensatz zu den Deutungsversuchen in § 1a frei von willkürlichen Annahmen und enthält — abgesehen vom Einfluß der Band-Band-Absorption des Metalles — als einzige, für das betreffende Metall charakteristische Materialkonstante nur noch die Energie der Fermi-Grenze E_F ; in den Gebieten außerhalb der Band-Band-Absorption sollte es für den Verlauf der Absorptionskurve praktisch völlig gleichgültig sein, ob das Kolloid Gold- oder Silberkugeln enthält, wenn nur die Kornkennlinie, der Füllfaktor und das Einbettungsmedium der beiden Kolloide übereinstimmen. Tatsächlich findet man bereits qualitative Hinweise in dieser Richtung in der Arbeit von KIRCHNER und ZSIGMONDY [9].

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. KÖNIG, möchte ich danken für zahlreiche anregende Diskussionen und für seine großzügige Unterstützung bei der Durchführung der einzelnen Untersuchungen.

Herrn Prof. Dr. F. STÖCKMANN danke ich für kritische Bemerkungen bei der Diskussion der Ergebnisse.

Herrn Dipl.-Phys. G. BEHRENS habe ich für manchen Hinweis beim Aufbau der elektrischen Anzeigevorrichtung der Mikrowaage zu danken.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Durchführung der Arbeit durch Bereitstellung eines Elektronenmikroskopes und eines Doppelmonochromators in dankenswerter Weise unterstützt.

Literatur

- [1] JOOS, G., u. A. KLOPPER: Z. Physik **138**, 251 (1954). — [2] SCHOPPER, H.: Fortschr. Phys. **2**, 275 (1954). — [3] MAXWELL-GARNETT, J. C.: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. **203**, 385 (1904); **205**, 237 (1906). — [4] SENNETT, R. S., and G. D. SCOTT: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 203 (1950). — [5] GANS, R.: Ann. Phys. IV, **37**, 881 (1912). — [6] DAVID, E.: Z. Physik **114**, 389 (1939). — [7] SCHOPPER, H.: Z. Physik **130**, 565 (1951). — [8] DRUDE, P.: Ann. Phys. **14**, 677, 936 (1904). — [9] KIRCHNER, F., u. R. ZSIGMONDY: Ann. Phys. **15**, 573 (1904). — [10] SIEDENTOPF, H.: Phys. Z. **6**, 855 (1905). — [11] MEIER, W.: Ann. Phys. **31**, 1017 (1910). — [12] WOLTER, H.: Z. Physik **113**, 547 (1939). — [13] FAUST, R. C.: Phil. Mag., VII. Ser. **41**, 1238 (1950). — [14] HEAVENS, O. S.: Optical Properties of Thin Solid Films, S. 161 ff. London 1955. — [15] WOLTER, H.: Z. Physik **105**, 269 (1937). — [16] JENSEN, H.: Z. Physik **106**, 620 (1937). — [17] BOHM, D., and D. PINES: Phys. Rev. **92**, 609 (1953). — [18] SAVOSTIANOWA, M.: Z. Physik **64**, 266 (1930). — [19] SERAPHIN, B.: Ann. Phys. **10**, 1 (1952). — [20] Joos, G., u. A. KLOPPER: Z. Physik **138**, 251 (1954). — [21] SOMMERFELD, A., u. H. BETHE: Handbuch der Physik, Bd. XXIV₂, S. 333 ff. Berlin 1933. — [22] HASS, G., and C. D. SALZBERG: J. Opt. Soc. Amer. **44**, 181 (1954). — [23] KOHLSCHÜTTER, H. W., u. G. KÄMPF: Z. anorg. allg. Chem. **292**, 299 (1957); **294**, 10 (1958). — [24] EULER, J.: Z. Physik **137**, 318 (1954). — [25] FRÖHLICH, H.: Elektronentheorie der Metalle. Berlin 1936.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Röntgenographische Untersuchungen an aufgedampften Wismutschichten bei tiefen Temperaturen*

Von

HANS-JOACHIM QUEISSER

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 2. Juni 1958)

Durch abschreckende Kondensation werden bei Temperaturen des flüssigen H_2 stark gestörte Schichten von Wismut mit den Zusätzen LiF, RbJ, Cu und Sb hergestellt. Ihre Struktur direkt nach der Erzeugung und im Verlauf des Temperns wird röntgenographisch untersucht. In den erhaltenen Debye-Scherrer-Diagrammen zeichnen sich Einzelheiten des Widerstandsverhaltens dieser Schichten ab. Alle untersuchten Zusätze stabilisieren den ungeordneten Zustand des Wismuts, der bei der Kondensation entsteht und im Beugungsbild verwaschene Interferenzen gibt. Es wird ein unterschiedlicher Einfluß der Zusätze auf die Grobkristallisation gefunden. RbJ wird durch Bi-Zusatz in einem stark gestörten Zustand erhalten.

§ 1. Einleitung

In einer Reihe von Arbeiten haben HILSCH u. Mitarb.^{1,2,3} den Einfluß von Gitterstörungen auf den elektrischen Widerstand und die Supraleitung von Metallen untersucht. Ein besonders merkwürdiges Verhalten zeigt dabei das Wismut. Reines kompaktes Bi wird bis zu $0,05^\circ K$ nicht supraleitend⁴. Erzeugt man es jedoch durch Kondensation in einem sehr gestörten Zustand, so werden solche Schichten bei $6^\circ K$ supraleitend. Fig. 1 zeigt das Widerstandsverhalten einer bei $4^\circ K$ kondensierten Wismutschicht von etwa 400 \AA Dicke². Die supraleitende Modifikation ist sehr instabil. Schon bei $13^\circ K$ erfolgt eine irreversible Umwandlung in das normale Wismutgitter, dabei geht die Supraleitfähigkeit verloren und der spezifische Widerstand steigt sehr stark an.

Elektronenbeugungsaufnahmen⁵ zeigen, daß unmittelbar nach der Kondensation ein Zustand großer Unordnung vorliegt. Er macht sich im Beugungsdiagramm durch breite, verwaschene Ringe (ähnlich wie bei

* Über Teile der Arbeit wurde auf der Physikertagung 1956 [Phys. Verh. **7**, 173 (1956)] berichtet.

¹ BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **131**, 420 (1952).

² BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954).

³ OPITZ, W.: Z. Physik **141**, 263 (1955).

⁴ KÜRTI, N., u. F.E. SIMON: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **151**, 610 (1935).

⁵ BUCKEL, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).

Flüssigkeiten) bemerkbar. Nach der Umwandlung findet man die scharfen Interferenzen des normalen Wismutgitters. Die Supraleitung ist demnach an eine Atomanordnung gebunden, die nur bei tiefen Temperaturen stabilisierbar ist.

Eingehende Untersuchungen dieses Verhaltens hat BARTH⁶ ausgeführt. Insbesondere ist der Einfluß von störenden Zusätzen betrachtet worden. Es erweist sich, daß sehr verschiedenartige Zusätze (Cu, Sb, LiF) imstande sind, die supraleitende Modifikation zu höheren Temperaturen zu stabilisieren. Dabei verschiebt sich der Sprungpunkt mit wachsender Zusatzkonzentration in allen Fällen zu tieferen Temperaturen. Dies

erscheint besonders beim LiF interessant, da entsprechende Messungen am Zinn keinen Einfluß eines Salzzusatzes auf die Höhe der Sprungtemperatur ergeben haben¹.

Im Anschluß an diese Messungen sollen in der vorliegenden Arbeit Röntgenbeugungsdiagramme von den oben genannten Systemen aufgenommen werden, um zu untersuchen, inwieweit sich ihr Widerstands-

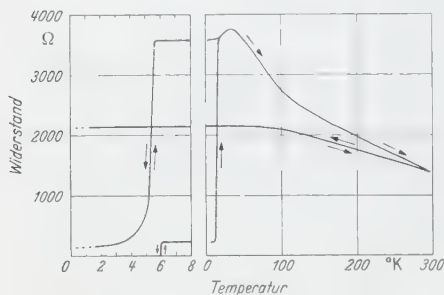


Fig. 1. Widerstandsverlauf einer Wismutschicht. Kondensationstemperatur 4° K, Dicke etwa 400 Å

verhalten im einzelnen auch im Beugungsbild abzeichnet. So bleibt nach BARTH⁶ z. B. bis zu hohen Prozentsätzen LiF-Zusatz der Widerstandsanstieg beim Tempern sprunghaft, während bei Bi/Cu-Schichten die Umwandlung in einem weiten Temperaturbereich verläuft. Röntgenbeugungsaufnahmen können weiter entscheiden, ob durch Widerstandsmessungen tatsächlich das Verhalten der Gesamsubstanz erfaßt wird, oder ob die beobachteten Veränderungen nur von einigen durchgehenden Strombahnen herrühren. Schließlich soll festgestellt werden, ob der Einfluß des LiF auf die Sprungtemperatur sich irgendwie strukturell bemerkbar macht.

Für diese Untersuchungen sind Wismutschichten mit Zusätzen herzustellen, von denen sofort nach der Kondensation bei tiefen Temperaturen und im Verlauf des Temperns Röntgenbeugungsdiagramme aufgenommen werden.

§ 2. Experimentelles

Bei den Messungen wird eine Tieftemperaturkamera für Debye-Scherrer-Aufnahmen benutzt, wie sie von RÜHL beschrieben worden ist⁷.

⁶ BARTH, N.: Z. Physik **142**, 58 (1955).

⁷ RÜHL, W.: Z. Physik **138**, 121 (1954).

Der Kälteteil entspricht den im Institut üblichen Kryostaten. Im Zentrum des herausnehmbaren Einsatzes befindet sich ein Behälter für flüssigen Wasserstoff, der von einem konzentrischen Gefäß für flüssigen Sauerstoff umgeben ist. In wärmeleitendem Kontakt mit dem Boden des H_2 -Behälters steht ein Kupferbügel, in dessen Schenkel eine $10\ \mu$ dicke und 4 mm breite Aluminiumfolie geklemmt wird. Diese Folie dient als Schichtträger und wird von einem Wolframband aus bedampft. Zum Schutz gegen Wärmestrahlung und Kondensation von Restgasen ist das Präparat von einem kupfernen Abschirmbecher umgeben, der auf der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs gehalten wird.

Um ein homogenes Kondensat einer Mischung zweier Substanzen zu erhalten, werden nach einer im hiesigen Institut mehrfach angewendeten Methode nur kleine Portionen der Mischung bis zum Rest verdampft⁸. Dadurch ist es möglich, auch bei sehr verschiedenem Dampfdruck der Komponenten trotz der Fraktionierung homogen gemischte Schichten zu kondensieren. Das Wismut wird mit den Zusätzen im Achatmörser zu einem Pulvergemenge zerstoßen und in ein Rohr gefüllt, das innen mit einem Gewinde versehen ist. Beim Drehen des Rohres läuft das Pulver im Gewinde nach vorne und wird so in kleinen Mengen auf das Wolframband gestreut. Das Vakuum ist während des Aufdampfens besser als 10^{-5} mm Hg, meist unter $5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg. Die mittlere Schichtdicke wird durch Wägung ermittelt. Sie liegt zwischen 100 und 500 m μ . Nach dem Bedampfen wird der Kamerakörper mit dem zylindrisch gebogenen Film in den Aufnahmeraum geschoben. Auf einen Film lassen sich bis zu sieben Beugungsdiagramme aufnehmen. Die Schichtträgerfolie hat eine Neigung von ungefähr 14° gegen das Primärbündel, so daß man in einem Bereich von 10 bis 20 Braggschen Winkelgraden eine Fokussierung erwarten kann. Bei einem Eintrittsspalt von 0,1 mm Breite und 0,8 mm Höhe lassen sich Halbwertsbreiten der Al-Linien von etwa 0,1 mm erreichen, was bei einem Kameraradius von 57 mm 0,1 Braggschen Grad entspricht. In den meisten Experimenten war dies jedoch nicht nötig, deshalb wurde eine Spaltbreite von 0,4 mm gewählt. Dadurch wird die Belichtungszeit stark herabgesetzt, und bei Zwischentemperaturen wird die während einer Aufnahme unvermeidliche Temperaturänderung nicht zu groß. Benutzt wird Cu $K\alpha$ -Strahlung von 25 kV und 35 mA Röhrenstrom. Mit doppelseitig begossenem Superdoneofilm genügen bei 0,4 mm Spaltbreite 5 bis 20 min Belichtungszeit, je nach Dicke und Streuvermögen der Schichten.

Die Temperaturmessung erfolgt bis 20° K mit einem am Präparatträger angeklebten Thermoelement, darunter aus dem Dampfdruck des Wasserstoffs.

⁸ FISCHER, F.: Z. Physik **139**, 328 (1954).

Das verwendete Wismut und Antimon stammt von der Firma Wachendorf. Rubidiumjodid wird aus Rubidiumcarbonat mit Jodwasserstoffsäure hergestellt. Für Lithiumfluoridpräparate werden Spaltstücke eines im hiesigen Institut gezogenen Einkristalles benutzt. Mischungen von Wismut mit Kupfer werden im Hochvakuum zusammengeschmolzen, abgeschreckt und im Mörser gepulvert.

§ 3. Ergebnisse

a) **Einfluß von Lithiumfluoridzusatz.** In Fig. 2 sind Debye-Scherrer-Diagramme von Wismutschichten mit verschiedenem Lithiumfluoridgehalt wiedergegeben. Die hier neben dem reinen Wismut ausgewählten

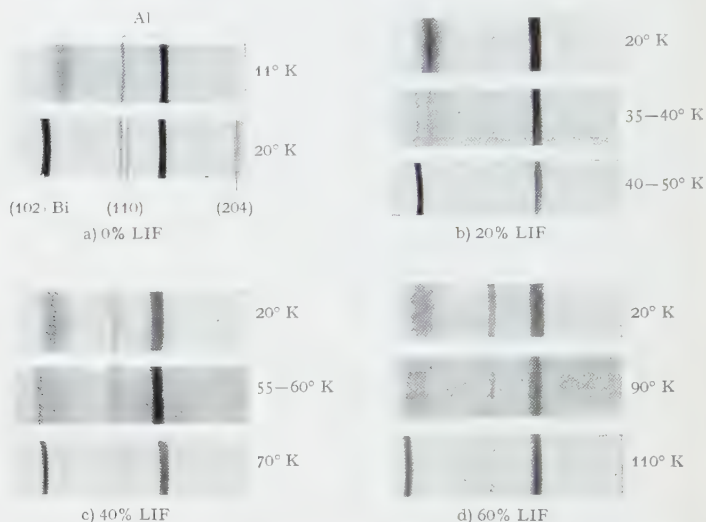


Fig. 2a-d. Debye-Scherrer-Diagramme von Wismutschichten mit verschiedenem Gehalt Lithiumfluorid

Beispiele mit 20, 40 und 60 Mol-% LiF zeigen das typische Verhalten, das bei einer größeren Zahl von Proben beobachtet worden ist. Die Aufnahmen einer Serie sind jeweils von ein und derselben Schicht angefertigt worden. In den Reproduktionen ist nur der hier besonders interessierende Bereich von etwa 11 bis 29 Bragg'schen Winkelgraden dargestellt*.

Reines Wismut erscheint nach der Kondensation bei 11° K wie bei den Elektronenbeugungsversuchen in der ungeordneten Modifikation. Im Röntgenbeugungsdiagramm ist neben den Linien der Unterlage nur ein verwaschenes Schwärzungsmaximum zu erkennen. Schon ein Aufwärmen auf 20° K läßt die Linien des normalen Wismutgitters auftreten. Die (102)-Interferenz (hexagonale Indizierung) ist bei weitem

* Für die Auswertung mußten die Belichtungszeiten innerhalb einer Serie zum Teil sehr stark variiert werden.

die intensivste. Bei Zusatz von 20 Mol-% LiF ist die ungeordnete Modifikation, die durch Kondensation bei 11° K erzeugt wird, merklich stabiler. Das breite Maximum ist noch bei 20° K erhalten. Erst im Temperaturintervall zwischen 35 und 40° K läuft die Umwandlung ab. Man erkennt in dieser Aufnahme noch den diffusen Schwärzungsbereich, daneben aber bereits deutlich die (102)-Linie. Hier ist besonders klar sichtbar, daß der Schwärzungsbereich gegenüber der Linie zu größeren Winkeln hin verschoben liegt. Zwischen 40 und 50° K ist von dem breiten Maximum des Wismuts nichts mehr zu erkennen, dafür ist die (102)-Interferenz sehr intensiv geworden. Auch bei den Proben mit 40 und 60% LiF erfolgt der Abbau des breiten Maximums und das Erscheinen der Wismutinterferenzen in einem engen Temperaturbereich. Jedoch liegen bei diesen größeren Prozentsätzen die Umwandlungen bei höheren Temperaturen. Nach dem Übergang in die geordnete kristalline Modifikation zeigt sich beim weiteren Tempern außer einer Intensitätssteigerung keine wesentliche Veränderung mehr.

Nähere Einzelheiten über den Verlauf der Umwandlung sind aus Photometerkurven zu gewinnen. Als Beispiel dafür zeigt die Fig. 3 die Schwärzungsverteilungen aus den Aufnahmen für 40 Mol-% LiF. Die ausgezogenen Kurven geben Anfangs- und Endzustand wieder. Im Gebiet von 55 bis 60° K ist zwar die Linie bereits deutlich zu erkennen, jedoch ist noch ein sehr großer Anteil des Schwärzungsbereiches vorhanden. Bei 70° K ist die Linie schon sehr viel stärker ausgeprägt, die Schwärzung bei höheren Glanzwinkeln hat weiter abgenommen, aber noch nicht völlig den Wert der normalen Untergrundschrärzung erreicht. Erst durch Erwärmen auf 90° K wird eine Linienform gefunden, die sich auch nach weiterem Tempern nicht mehr ändert. Diese Photometerkurven zeigen also, daß geringfügige Änderungen auch noch nach dem Erscheinen der scharfen Linie bei höheren Temperaturen ablaufen (im Beispiel der Fig. 3 bis 90° K).

Das Widerstandsverhalten von Wismutschichten mit LiF-Zusatz ist von BARTH⁶ untersucht worden. Der Widerstand steigt in einem schmalen Temperaturintervall („Umwandlungstemperatur“) sprunghaft und

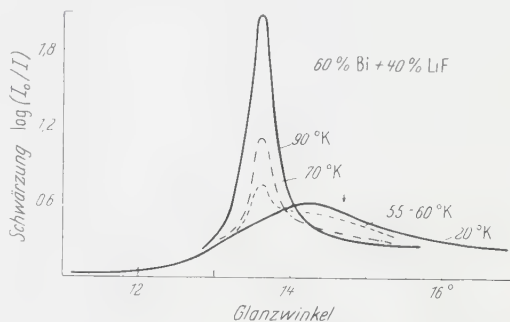


Fig. 3. Photometerkurven einer Wismutschicht mit 40 Mol-% LiF. Auf gleiche Intensität der Al-Linien bezogen. Der Pfeil bezeichnet die Lage des 1. Schwärzungsmaximums bei flüssigem Bi. DANILOVA, A. I., C. R. Akad. UdSSR, **82**, 561 (1952)

irreversibel an. Diese in den Widerstandsmessungen gefundene Umwandlung liegt in dem Temperaturbereich, innerhalb dessen in den Röntgenbeugungsbildern erstmalig die scharfe Linie auftritt. Fig. 4 zeigt diesen Zusammenhang zwischen den Widerstandsmessungen und den Röntgenbeugungsaufnahmen für verschiedene Prozentsätze LiF. Die Kreise entsprechen den Umwandlungstemperaturen nach BARTH, die senkrechten Striche den Temperaturintervallen, in denen die (102)-Interferenz des Bi auftaucht. Bis zu 50% LiF ist die Übereinstimmung

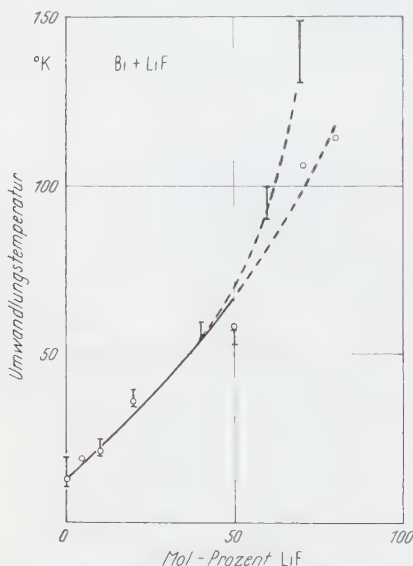


Fig. 1. Umwandlungstemperatur des Widerstandes nach BARTH (Kreise) und Umwandlungsintervall der Struktur (Striche) von Wismutschichten in Abhängigkeit des Lithiumfluoridzusatzes

sehr gut. Für höhere Prozentsätze ist eine Abweichung der Umwandlungstemperaturen festzustellen. Hierbei ist zu beachten, daß bei derart geringen Anteilen des Metalls Widerstandsmessungen weniger gut reproduzierbar sind, da die Zahl der durchgehenden Strombahnen sehr klein wird.

Auch der geringe Widerstandsanstieg nach der scharfen Umwandlung zeichnet sich in den Beugungsaufnahmen deutlich in einer weiteren Intensitätszunahme der Linien und einem Abbau der diffusen Schwärzung ab. Hierbei wandeln offenbar noch geringe Reste des ungeordneten Wismuts um, die sich auch durch ihre Supraleitung (nach Fig. 4) bemerkbar machen.

b) Einfluß von Rubidiumjodidzusatz. In den Beugungsdiagrammen

von Bi/LiF-Schichten sind selbst bei hohen Anteilen des Salzes keine LiF-Interferenzen zu beobachten. Das ist auch nicht zu erwarten, da das Streuvermögen des Lithiumfluorids nur wenige Promille von dem des Wismuts beträgt. Um jedoch auch etwas über die Struktur des zugemischten Salzes aussagen zu können, sind Messungen mit dem stärker streuenden Alkalihalogenid RbJ, besonders mit höheren Prozentsätzen des Salzes, durchgeführt worden. Bei diesen Untersuchungen haben sich einige experimentelle Schwierigkeiten ergeben. Das hygroskopische RbJ bildet im Drehrohr Klümpchen, so daß die Schichten nicht immer die gewünschte Homogenität aufweisen. Außerdem steigt beim Aufdampfen der Druck des Restgases oft über 10^{-5} mm Hg.

Es ist zunächst vermutet worden, daß RbJ kein wesentlich anderes Verhalten zeigen wird als LiF. Wie aus einer Aufnahme mit 50% RbJ

hervorgeht (Fig. 5), erscheint bei 60° K (ähnlich wie bei 50% LiF-Zusatz) aus dem bereiten Schwärzungsbereich heraus eine Linie, die zwar die Lage der Bi (102)-Interferenz hat, aber im Gegensatz zu dem Befund bei LiF noch sehr verbreitert ist. Diese Bi-Linie wird im Verlauf des Temperns zwar immer intensiver, jedoch zunächst noch nicht schärfer. Ihre Form deutet auf eine Wachstextur hin. Von RbJ-Interferenzen ist bis zu 150° K* nichts zu erkennen. Erst bei 200° K erscheint erstmalig die (200)-Linie**, zunächst nur schwach. Nach Aufwärmen bis 430° K sind die Interferenzen des RbJ deutlich sichtbar geworden,

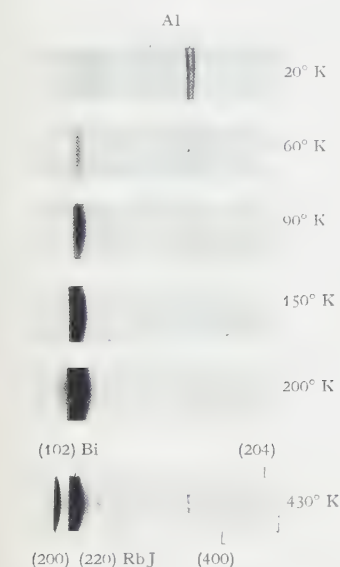


Fig. 5. Debye-Scherrer-Diagramme einer Wismutschicht mit 50 Mol-% Rubidiumjodidgehalt

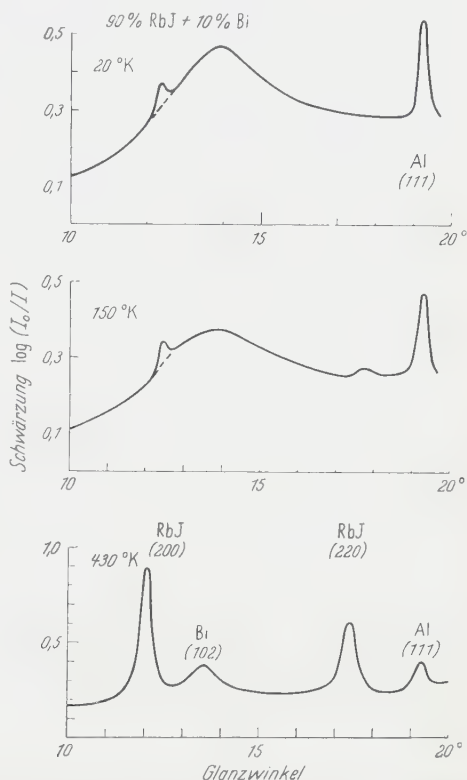


Fig. 6. Photometerkurven von Aufnahmen an einer Rubidiumjodidschicht mit 10 Mol-% Wismutgehalt

gleichzeitig werden auch die Bi-Linien wesentlich schärfer. Demnach ist es erst bei relativ hohen Temperaturen für beide Komponenten möglich, durch Rekristallisation einen guten Ordnungszustand zu erreichen. Hier ist ein wesentlicher Unterschied zum Einfluß des LiF festzustellen, bei

* Nach dem Aufwärmen auf Temperaturen oberhalb 150° K werden die Schichten zur Aufnahme erneut auf 90° K abgekühlt.

** Es werden nur geradzahlige Reflexe des RbJ beobachtet. Netzebenen mit drei ungeraden Indizes ergeben Interferenzen, deren Amplituden statt der Summe nur der Differenz der Atomformfaktoren von Rb und J proportional sind.

dem bereits am Anfang der Umwandlung die (102)-Interferenz sehr scharf erscheint. Das RbJ ergibt zwar etwa die gleiche Umwandlungstemperatur wie das LiF, dagegen behindert es die Grobkristallisation sehr viel stärker.

Bei den höheren Prozentsätzen RbJ sollte man nur noch von einer Störung des Salzes durch das Wismut sprechen. Fig. 6 gibt Photometerkurven von Aufnahmen an einer mit 10% Bi gestörten RbJ-Schicht wieder. Wie RÜHL⁹ gefunden hat, zeigt reines RbJ wie alle von ihm untersuchten Alkalihalogenide sofort nach abschreckender Kondensation nur schwach verbreiterte Linien. Hier gelingt es, durch Zusatz von nur 10 Atom-% Bi das RbJ so stark zu stören, daß ein Zustand erreicht wird, der sich nur mehr in einem breiten Schwärzungsmaximum äußert.

Die Halbwertsbreite der verwaschenen RbJ-Interferenz ist von der gleichen Größenordnung wie die des ungeordneten Bi. Offenbar ist jedoch schon ein kleiner Teil des Salzes direkt nach der Kondensation kristallin entstanden, was sich in Fig. 6 in einer Linie bemerkbar macht. Dies dürfte von einer Inhomogenität beim Verdampfen herrühren, die zeitweise zu einer Kondensation von reinem RbJ führt, wobei nach RÜHL⁹ kristalline Substanz gebildet wird.

Mit Salzzusatz (KF) ist es FISCHER⁸ gelungen, Kaliumjodid in einem ähnlich stark gestörten Zustand zu erhalten. Hier wird dies durch Beimengungen eines metallähnlichen Partners erreicht.

c) Einfluß von Kupferzusatz. Die Widerstandsmessungen an Bi/Cu-Schichten ergaben, daß auch hier mit wachsenden Prozentsätzen der ungeordnete Zustand zu höheren Temperaturen stabilisiert wird und sich die Sprungtemperatur der Supraleitung erniedrigt. Die irreversible Widerstandserhöhung tritt aber nicht sprunghaft auf, sondern ist über einen sehr weiten Temperaturbereich verteilt. Nach Tempern bis 200° K ist an einer Schicht mit 20 Atom-% Cu noch bereichsweise Supraleitung festzustellen. Erst nach Erwärmen auf 300° K wird bei erneutem Abkühlen keine Andeutung von Supraleitung mehr gefunden. Schon 20% Cu behindern und verzögern also die Umwandlung der supraleitenden Modifikation des Wismuts so stark, daß sie erst ungefähr bei Zimmertemperatur als beendet angesehen werden kann.

Man erwartet nach diesen Widerstandsmessungen ein allmähliches Auftauchen der Bi-Linien aus dem Schwärzungsmaximum der flüssigkeitsähnlichen Modifikation. Dies wird auch festgestellt. Bei 7% Cu-Zusatz erscheint im Gebiet zwischen 20 und 23° K aus dem Schwärzungsbereich bereits die (102)-Linie, daneben ist noch die vom ungeordneten Bi herrührende diffuse Schwärzung zu erkennen. Zwischen 25 und 35° K wird die Linie intensiver, aber auch hier ist noch die diffuse Schwärzung neben der Linie auf der Seite größerer Winkel zu erkennen. Die Umwandlung ist noch nicht annähernd abgeschlossen. Erst bei 60° K ist allein

⁹ RÜHL, W.: Z. Physik **143**, 591 (1956).

die Linie sichtbar, bei weiterem Erwärmen bis auf Zimmertemperatur ergibt sich keine merkliche Änderung mehr. Bei einem Zusatz von 20% Cu erscheint im Intervall von 30 bis 75° K nach und nach die Wismutlinie immer intensiver. Sie entsteht jedoch nicht scharf, sondern ähnlich wie im Falle des RbJ als stark verbreiterte Interferenz, die außerdem wieder auf eine Textur hindeutet. Bis 170° K ändert sich daran nichts mehr. Aber nach dem Tempern bei 320° K ist eine schärfere Linie zu sehen. Es hat eine Rekristallisation stattgefunden. Das letztere Verhalten ist ganz besonders deutlich an Aufnahmen mit 30% Cu zu erkennen (Fig. 7). Hier ist bei 60° K wiederum die (102)-Interferenz entstanden, die bis zu 320° K verbreitert bleibt. Erst nach der Rekristallisation bei 420° K ist diese Wismutinterferenz endgültig scharf.

Das Kupfer zeigt in den Röntgenaufnahmen sehr viel Ähnlichkeit mit dem Verhalten des Rubidiumjodids.

d) **Einfluß von Antimonzusatz.** Im Gegensatz zu Cu und den Alkali-Salzen stellt Antimon einen Zusatz dar, der dem Wismut sehr ähnlich ist. Beide Metalle kristallisieren im As-Typ. Nach neueren Untersuchungen¹⁰ erscheint es als gesichert, daß sie eine lückenlose Mischkristallreihe bilden. Die von BARTH⁶ gemessene Widerstandsumwandlung findet in einem sehr schmalen Temperaturintervall statt; nach dem steilen Anstieg erfolgt keine weitere Zunahme des Widerstandes mehr. Die Umwandlungstemperatur verschiebt sich stetig von der des reinen Bi zu der des reinen Sb. In Übereinstimmung mit dem Widerstandsverhalten zeigt sich in den Röntgenaufnahmen ein vollständiges Umwandeln aus der ungeordneten in die kristalline Modifikation. Aus den Photometerkurven der Fig. 8 ist zu entnehmen, daß das breite Schwärzungsmaximum noch mehr als bisher zu größeren Winkeln verschoben ist (vgl. Fig. 3). Das ungeordnete, relativ stark streuende Antimon macht sich hier bemerkbar.

Nach der Kristallisation findet man die (102)-Linie zwischen den Lagen des reinen Bi und Sb, was darauf hinweist, daß sofort Mischkristallbildung auftritt. Jedoch liegen die Linien nicht dort, wo sie nach Gitterkonstantenmessungen von BOWEN und MORRIS-JONES¹¹ zu erwarten wären, sondern bei kleineren Winkeln. Bei 70% Sb beträgt die

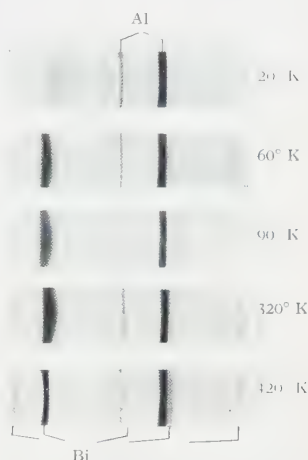


Fig. 7. Debye-Scherrer-Diagramme einer Wismutschicht mit 30 Mol-% Kupfergehalt

¹⁰ MASING, G., P. RAHLES u. W. SCHAARWÄCHTER: Z. Metallk. **40**, 333 (1949).

¹¹ BOWEN, E. G., u. W. MORRIS-JONES: Phil. Mag. **7**, 1029 (1932).

Differenz nahezu 0,3. Dies könnte folgende Begründung haben. Wie aus den Analysen des Zweistoffsystems Bi – Sb hervorgeht¹², kann durch die außerordentlich träge Diffusion das Erstarrungsgleichgewicht stark gestört werden*. Daraus ergeben sich beträchtliche Schwierigkeiten für die Untersuchungen dieses Systems in kompakten Proben. Dünne Schichten können hier wesentliche Vorteile bieten¹³. Durch das Aufdampfverfahren wird bereits eine so gute Durchmischung erzielt, daß

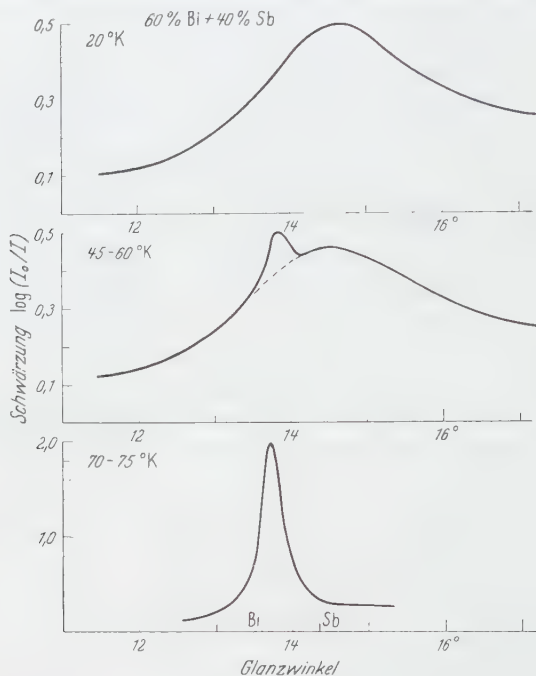


Fig. 8. Photometerkurven von Aufnahmen an einer Bi-Schicht mit 40 Mol-% Sb. Der Pfeil gibt die Lage der (102)-Interferenz nach BOWEN und MORRIS-JONES an, die Linienlagen der reinen Komponenten sind durch Striche angedeutet

keine Ausscheidung der reinen Komponenten oder von Mischkristallen wechselnder Zusammensetzung beobachtet wird. Möglicherweise liegen hier homogenere Mischungen vor als sie selbst nach langem Tempern bei kompakten Proben zu erhalten sind. Dafür spricht auch der Befund, daß die Kurve des Netzebenenabstandes in Abhängigkeit von der Zusammensetzung nach den Messungen von BOWEN und MORRIS-JONES eine merkwürdige Ausbeulung zeigt, die mit den hier gefundenen Werten etwas geglättet würde.

* „So sehr, daß die Kristallisation aller Schmelzen mit weniger als 70 (Gew.)-% Sb erst mit der Erstarrung fast reinen Wismuts beendet wird.“ HANSEN, loc. cit.

¹² HANSEN, M.: Aufbau der Zweistofflegierungen, S. 327. Berlin 1936.

¹³ Siehe z. B. STAHL, A.: Z. angew. Phys. **3**, 384 (1951).

§ 4. Zusammenfassende Diskussion

Die gute Übereinstimmung zwischen dem Widerstandsverhalten und den beobachteten Veränderungen im Beugungsbild ist bereits im Anschluß an die Ergebnisse bei den verschiedenen Zusätzen besprochen worden. Damit haben die Röntgenbeugungsaufnahmen bestätigt, daß die Widerstandsmessungen in allen untersuchten Fällen wirklich das Verhalten der gesamten Substanz und nicht nur weniger durchgehender Strombahnen wiedergeben.

In dieser zusammenfassenden Diskussion sollen noch einige Überlegungen zu den Verschiedenheiten im Verhalten der einzelnen Zusätze gebracht werden. Zunächst ist festzustellen, daß die beiden Salze LiF und RbJ als Zusatz zu Bi charakteristische Unterschiede zeigen, auf die bereits hingewiesen worden ist. Im Falle des LiF erscheinen bei der Umwandlung des Bi in die kristalline Form sofort scharfe Interferenzen, was auf die Bildung relativ großer Kristallite schließen läßt. Beim RbJ erscheinen die Kristallit-Interferenzen zwar bei etwa gleichen Temperaturen, sind jedoch sehr breit und behalten bis zu hohen Temperaturen (etwa 400° K) ihre große Halbwertsbreite. Offenbar ist RbJ nicht in der Lage, die *Kristallisation* zu höheren Temperaturen als LiF zu stabilisieren, verhindert aber die *Rekristallisation* der sehr kleinen kristallinen Bi-Bereiche. Einmal kann für diesen Unterschied die verschiedene Größe der Störmoleküle verantwortlich sein. RbJ hat eine nahezu doppelt so große Gitterkonstante wie LiF und eine sechsfach größere Raumerfüllung, die natürlich auch ein entsprechend größeres Hindernis für die Ausbildung großer Wismutkristalle (Rekristallisation) darstellt. Außerdem hat RÜHL¹⁴ gezeigt, daß Salzkristalle bei abschreckender Kondensation um so stärker gestört entstehen, je höher ihre Polarisierbarkeit ist, d. h. je weniger ausgeprägte Ionenbildung vorliegt. Als Maß dafür sei die von BORN und HEISENBERG¹⁵ berechnete Polarisierbarkeit α (bei BORN und HEISENBERG „Deformierbarkeit“) angegeben. Sie beträgt für LiF 0,92, für RbJ $8,1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ ($= 4,0$ bzw. $9,0 \cdot 10^{-40} \text{ As} \cdot \text{m}^2/\text{V}$). Danach sollte das stärker polarisierte RbJ einen größeren Störgrad bei der Kondensation erhalten. Möglicherweise wird dadurch im Gegensatz zu dem selbst stärker zur Kristallisation und Ausscheidung neigenden LiF eine noch homogenere Durchmischung des RbJ mit dem Bi bedingt. So erscheint es verständlich, daß RbJ, solange es selbst nicht grob kristallisiert, auch die Rekristallisation des besonders fein verteilten Bi verhindert. Außerdem kann eine wegen der höheren Polarisation stärkere Wechselwirkung zwischen RbJ und Bi verursachen, daß die kleinen Bi-Kristalle stabilisiert werden.

¹⁴ RÜHL, W.: Z. Physik **143**, 605 (1956).

¹⁵ BORN, M., u. W. HEISENBERG: Z. Physik **23**, 388 (1924).

Kupfer zeigt einen Einfluß auf das Wismut, der trotz der chemischen Verschiedenheit dem des RbJ sehr ähnlich ist. Hier kann man wohl mit Recht eine Bindung zwischen den beiden Metallen annehmen, die eine erhöhte Stabilität des ungeordneten Zustandes bewirkt. Wiederum ist die Grobkristallisation von der des Cu¹⁶ abhängig.

Mit Sb-Zusatz scheint der Umwandlungsmechanismus nicht grundsätzlich anders zu sein als bei reinem Wismut. Es hat sich gezeigt, daß sogar bei tiefer Temperatur eine Mischkristallbildung erfolgt.

Für die Veränderungen der Sprungtemperatur in den untersuchten Systemen liefern die Röntgenaufnahmen keine weiteren eindeutigen Aussagen. Zwar ist bei wachsendem LiF-Zusatz eine Verschiebung des breiten Schwärzungsmaximums zu größeren Winkeln hin angedeutet. Dies könnte einer Kontraktion entsprechen und damit, wie schon von BARTH⁶ vermutet worden ist, die Erniedrigung der Sprungtemperatur bedingen. Die vorliegenden Ergebnisse gestatten aber keine quantitativen Angaben. Im Falle des Cu-Zusatzes ist keine derartige strukturelle Veränderung gefunden worden. Die Erniedrigung der Sprungtemperatur ist hier wohl einer spezifischen Wirkung des Cu (ebenso wie im System Sn—Cu¹⁷) zuzuschreiben.

Herrn Professor Dr. R. HILSCH bin ich für die stete Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Herrn Privat-Dozent Dr. W. BUCKEL und Herrn Dr. W. RÜHL danke ich für viele Diskussionen und Ratschläge. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung der Röntgenapparatur gedankt.

¹⁶ KEITH, H. D.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **69**, 180 (1956).

¹⁷ SCHERTEL, A.: Phys. Verh. **2**, 102 (1951).

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Zur Struktur dünner, bei tiefer Temperatur kondensierter Salzsichten.

III. Systeme zweier Alkalihalogenide *

Von

HANS-JOACHIM QUEISSER

Mit 14 Figuren im Text

(Eingegangen am 2. Juni 1958)

Die Arbeiten zur Struktur dünner, bei tiefer Temperatur aufgedampfter Salzsichten werden durch Untersuchungen an binären Systemen von Alkalihalogeniden fortgesetzt. Gleichzeitiges Kondensieren Mischkristall bildender Salzpaare führt bei höheren Temperaturen zu homogenen Schichten des Mischkristalls, bei 20° K entstehen Schichten mit starker Störung, was bis zum völligen Verschwinden der Debye-Scherrer-Interferenzen führen kann. Bei den nicht mischbaren Partnern NaCl und CsCl wird eine neue Zwischenphase gefunden. Für die eingefrorenen Zustände der Aufdampfschichten werden Diagramme ermittelt, die den üblichen Gleichgewichtsdiagrammen hinsichtlich der Temperatur komplementär entsprechen.

§ 1. Einleitung

Für die Untersuchungen von Gitterstörungen im festen Körper haben Messungen an dünnen Aufdampfschichten große Bedeutung erlangt. Neben dem elektrischen¹, optischen² und thermischen³ Verhalten ist auch die kristalline Struktur dieser Schichten untersucht worden, sowohl mit Hilfe der Elektronenbeugung⁴ als auch auf röntgenographischem Wege⁵. RÜHL hat die Struktur dünner, abgeschreckt kondensierter Salzsichten untersucht, neben Alkalihalogeniden⁶ auch Halogenide der Schwermetalle Cu, Ag, Tl⁷. Debye-Scherrer-Diagramme, die direkt nach der Kondensation bei 20° K erhalten wurden, haben ergeben, daß die Halogenide der Alkalien und einiger Schwermetalle die Linien des normalen Gitters zeigen, allerdings mit einer Verbreiterung. Mit zunehmender Temperatur geht diese Linienverbreiterung zurück. Die Halogenide des Thalliums und auch die allerdings leicht zersetzlichen Jodide AgJ

* Über Teile dieser Arbeit wurde auf der Festkörpertagung Varenna, Comersee 1957 und auf der Physikertagung Bad Neuenahr 1958 berichtet.

¹ BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954).

² FISCHER, F.: Z. Physik **139**, 328 (1954).

³ SANDER, W.: Z. Physik **147**, 361 (1957).

⁴ BUCKEL, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).

⁵ RÜHL, W.: Z. Physik **138**, 121 (1954).

⁶ RÜHL, W.: Z. Physik **143**, 591 (1956) (Teil I dieser Untersuchungen).

⁷ RÜHL, W.: Z. Physik **143**, 605 (1956) (Teil II).

und CuJ ergeben jedoch nach der Kondensation bei 20° K flüssigkeits-ähnliche Beugungsringe. RÜHL⁷ hat auf den Einfluß der Polarisation hingewiesen, die die Entstehung von Störungen beim Kondensieren begünstigt und sogar zum „amorphen“ Aufbau der Schichten führen kann.

Viele Experimente haben ergeben, daß der durch die abschreckende Kondensation erreichte Grad der Gitterstörung durch gleichzeitiges Kondensieren einer zweiten Substanz noch erheblich gesteigert werden kann⁸. Zum Beispiel hat FISCHER² durch Mitkondensieren von KF die ultraviolette Eigenabsorption des KJ weitgehend verändern können.

In der vorliegenden Arbeit wird am Beispiel von binären Alkalihalogenidschichten die Frage untersucht, welche Strukturen sich ergeben, wenn zwei Stoffe gleichzeitig bei tiefer Temperatur kondensiert werden. Es wird geprüft, ob und unter welchen Bedingungen es gelingt, auch bei Alkalihalogeniden „amorphe“ Schichten und damit flüssigkeits-ähnliche Interferenzen zu erhalten. Weiterhin interessiert die Frage, bei welchen Konzentrationsverhältnissen und Kondensationstemperaturen Mischkristalle entstehen. Bei verschiedenen Gittertypen der beiden Partner ist zu klären, welcher Typ bei einer möglichen Mischkristallbildung vorliegt. Aus diesem Grunde werden Salze mit NaCl- und CsCl-Struktur untersucht. Es wird je ein Beispiel gewählt für Systeme, die sich nach thermischen Messungen als entweder lückenlos mischbar oder nicht mischbar erwiesen haben.

§ 2. Experimentelles

Die Messungen werden mit der bereits beschriebenen⁵ Tieftemperatur-Debye-Kamera ausgeführt. Für die Proben werden analysereine Präparate benutzt, teilweise Spaltstücke von größeren Einkristallen. Nach der Einwaage werden die Mischungen im Vakuum zusammengeschmolzen, anschließend im Achatmörser pulverisiert. Obwohl es sich nicht um ausgesprochen hygroskopische Salze handelt, wird darauf geachtet, daß die Substanzen vor dem Einbringen in die Apparatur möglichst kein Wasser aufnehmen. Um homogene Kondensate von Mischungen zweier Substanzen zu erhalten, wird die Mischung in kleinen Portionen nacheinander verdampft⁹. Die mittlere Schichtdicke kann näherungsweise durch Wägung ermittelt werden. Sie liegt zwischen 1500 und 3000 Å, meist bei 2500 Å. Das Vakuum ist während des Aufdampfens besser als 10^{-5} Torr, meist unter $5 \cdot 10^{-6}$ Torr. Am Ort der Probe herrscht jedoch sicher noch besseres Vakuum, da die Schichtträgerfolie fast völlig von gekühlten (meist 20° K) Abschirmbechern umgeben ist, die einen Schutz vor Restgaskondensation und Wärmestrahlung darstellen. Für die Aufnahmen

⁸ BÜLOW, H.: Z. Physik **148**, 321 (1957).

⁹ QUEISSER, H.-J.: Z. Physik **152**, 497 (1958).

wird Cu $K\alpha$ -Strahlung benutzt (25 kV, 35 mA); mit einem Eintrittsspalt von etwa 0,3 mm Breite kommt man auf Belichtungszeiten von 30 bis 120 min. Die Schichtträgerfolie hat einen Neigungswinkel von etwa 17° gegen das Primärbündel, so daß man in einem Bereich von etwa 12 bis 25 des Glanzwinkels eine Fokussierung erwarten kann. Die Aufnahmetemperatur beträgt entweder 20 oder 90°K , nach dem Tempern wird die Schicht zur Aufnahme wieder auf 90°K abgekühlt.

§ 3. Meßergebnisse

a) Mischkristallbildner. Viele der binären Alkalihalogenidsysteme zeigen eine lückenlose Mischkristallbildung. Das ist bei der großen Ähnlichkeit der verschiedenen Salze untereinander verständlich. Als Beispiele werden die Systeme NaCl/KCl und CsCl/KCl untersucht. Fig. 1 ist eine Wiedergabe des Zustandsdiagrammes für NaCl/KCl.

Debye-Scherrer-Diagramme von kondensierten NaCl/KCl-Schichten ergeben, daß sich stets Mischkristalle bilden. Je niedriger die Kondensationstemperatur liegt, desto stärker ist die Störung des Gitters und damit auch die Linienverbreiterung. Im Verlauf des Temperns geht diese Verbreiterung allmählich zurück, aber auch bei Temperaturen von etwa 350°K ist die erwartete Linien-schärfe eines gut kristallisierten Mischkristallgefüges noch nicht erreicht. Die geringe Verschiedenheit der beiden Partner läßt stets feinkristalline, gestörte Mischkristallschichten entstehen, die nur wenig Tendenz zur Rekristallisation zeigen.

Interessanter erscheint das System CsCl/KCl, da die einzelnen Komponenten in verschiedenen kubischen Gittertypen kristallisieren. Thermische Untersuchungen¹⁰ haben aber ergeben, daß für CsCl/KCl bei hohen Temperaturen eine lückenlose Mischkristallreihe vorliegt. Gemessen wird ein Schmelzpunktminimum von 616°C bei 66 Mol-% CsCl. Das Zustandsdiagramm entspricht im wesentlichen demjenigen für NaCl/KCl (Fig. 1), ist aber nicht so genau bekannt. Röntgenanalysen des Systems CsCl/KCl sind nur bei Zimmertemperatur an erstarrten

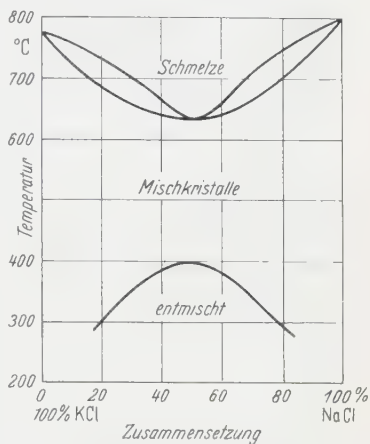


Fig. 1. Schmelzdiagramm des Systems KCl/NaCl

¹⁰ GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 25, S. 256. Berlin 1938.

Schmelzen vorgenommen worden¹¹. Aus den Veränderungen der Gitterkonstanten konnte lediglich geschlossen werden, daß CsCl bei Zimmertemperatur einige Prozent KCl lösen kann, KCl dagegen kein CsCl löst.

Fig. 2 zeigt Ausschnitte von Debye-Scherrer-Diagrammen an CsCl/KCl-Schichten. Nach der Kondensation bei 250° K erkennt man neben den Linien der Aluminiumunterlage eine intensive Linie des Mischkristalls bei einem Glanzwinkel von etwa 13,7° (Fig. 2a). Aufwärmen auf 410° K bewirkt einen teilweisen Zerfall des Mischkristalls in seine Komponenten (Fig. 2b). Neben der intensitätsärmeren Mischkristalllinie erscheinen auch die (200)-Interferenz des KCl und die (110)-Interferenz des CsCl.

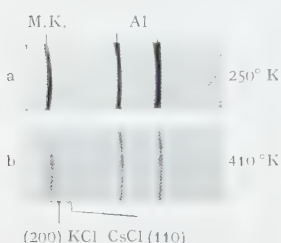


Fig. 2. Ausschnitte aus Debye-Scherrer-Diagrammen einer Schicht aus 50 Mol-% KCl + 50 Mol-% CsCl. Aufnahmetemperatur 90° K. Die angegebenen Temperaturen bezeichnen die höchste Temperung

Dieses Verhalten findet man bei allen Zusammensetzungen, lediglich variiert die Stabilität des Mischkristalls mit der Konzentration. Für 20% KCl ist beispielsweise der Zerfall in die Bestandteile nach Temperung auf 410° K bereits vollständig erfolgt.

Es liegt nahe, die Struktur des Mischkristalls entweder als NaCl- oder CsCl-Typ zu deuten. Eine Indizierung als CsCl-Struktur ist nur mit unwahrscheinlichen Forderungen über die Gitterkonstante möglich. Dagegen erscheint die Annahme des NaCl-Typs sinnvoller, da das CsCl eine Hochtemperaturmodifikation im NaCl-Typ besitzt, während KCl (auch unter hohem Druck) nicht in CsCl-Struktur zu erhalten ist. Unter Voraussetzung des NaCl-Typs ist die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Konzentration ermittelt worden (Fig. 3). Dabei sind für reines CsCl zwei bekannte Werte für die Gitterkonstante im NaCl-Typ eingetragen, einmal für die Hochtemperaturmodifikation am Umwandlungspunkt bei 445° C, zweitens die von SCHULZ¹² gefundene Gitterkonstante sehr dünner Aufdampfschichten, die durch die Unterlage im NaCl-Typ erzwungen werden. Schätzt man die durch die thermische Ausdehnung bewirkte Änderung der Gitterkonstanten ab, so verringert sich der Schulzsche Wert auf etwa 6,87 Å. Auf diesen Wert ist die Kurve extrapoliert, damit ergibt sich eine nahezu lineare Abhängigkeit mit der Zusammensetzung, und es erscheint sinnvoll, den Mischkristallen NaCl-Struktur zuzuschreiben. Die stärkste Interferenz erhält dann die Indizierung (200), was nach den Intensitätsgesetzen ebenfalls vernünftig erscheint.

¹¹ HAVIGHURST, R. J., E. MACK jr. and F. C. BLAKE: J. Amer. Chem. Soc. **47**, 40 (1925).

¹² SCHULZ, L. G.: Acta crystallogr. **4**, 487 (1951).

Selbst geringe Prozentsätze KCl zwingen also dem Überschußmaterial CsCl die NaCl-Struktur auf. Bei 10% KCl-Zusatz ist nach der Kondensation bei 250° K neben den Mischkristallinterferenzen die (110)-Linie des reinen CsCl angedeutet. Für nur 5% Zusatz ist bereits ein erheblicher Teil der Substanz als reines CsCl ausgeschieden, der Rest liegt als Mischkristall im NaCl-Typ vor.

Als nächstes soll eine Variation der Kondensationstemperatur untersucht werden. Dampft man dünne CsCl-KCl-Schichten auf eine Unterlage von 20° K, so erhält man bei hinreichend hohem Gehalt an KCl

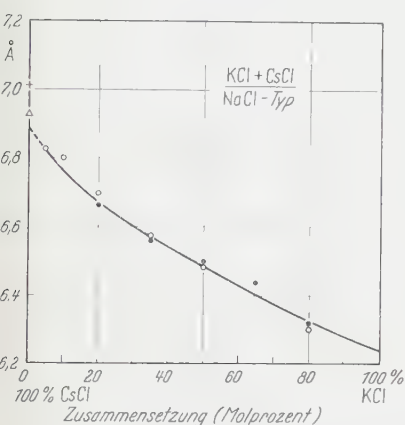


Fig. 3. Gitterkonstanten der Mischkristallreihe KCl/CsCl bei 90° K. ● Kondensationstemperatur 20° K; ○ Kondensationstemperatur etwa 250° K; + reines CsCl am Umwandlungspunkt 445° C; △ reines CsCl in dünner Schicht bei Zimmertemperatur (SCHULZ¹²)

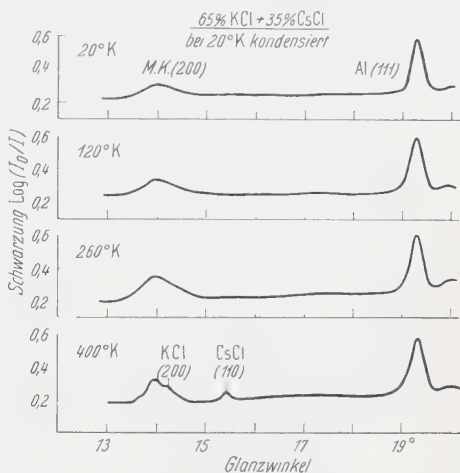


Fig. 4. Schwärzungskurven von Debye Scherrer-Diagrammen einer Schicht aus 65% KCl + 35% CsCl. Die angegebenen Temperaturen bezeichnen die höchste Temperatur. Aufnahmetemperatur nach der Kondensation 20° K, sonst 90° K

ähnliche Ergebnisse. Fig. 4 gibt Photometerkurven von Aufnahmen einer Schicht mit 65% KCl wieder. Bei 20° K erkennt man gerade noch die stark verbreiterte Linie des Mischkristalls. Mit zunehmender Temperatur wird sie allmählich stärker und schmäler. Bei rund 400° K setzt schließlich der Zerfall in die Komponenten ein. Bis auf die sehr viel stärkere Störung des Gitters, die eine größere Linienbreite hervorruft, ist hier noch kein grundsätzlicher Unterschied gegenüber der höheren Kondensationstemperatur festzustellen.

Fig. 5 ist dagegen ein Beispiel für einen neuen Tatbestand. Bei 20% KCl-Zusatz sind direkt nach der Kondensation bei 20° K überhaupt keine Interferenzen entstanden, obwohl es sich hier um eine im Gegensatz zum vorigen Beispiel stärker streuende Schicht handelt, da der CsCl-Gehalt höher ist. Auch nach dem Tempern bis auf 180° K (Fig. 5a) ist noch keine Linie zu erkennen, dagegen sind nach einer Temperung auf 220° K (Fig. 5b) zwei scharfe und intensive Interferenzen sichtbar

geworden. Sie gehören zu dem oben diskutierten Mischkristallsystem. Zwischen 180 und 220 K hat also eine spontane Kristallisation stattgefunden. Weiteres Tempern bis 350 K bringt nun keine wesentliche Veränderung mehr, da bei der Kristallisation bereits der größte Teil der Gitterstörungen ausgeschieden worden ist.

Unter geeigneten Bedingungen entsteht also eine „amorphe“ Struktur, die äußerst breite, flüssigkeitsähnliche Interferenzen liefert, die hier praktisch überhaupt nicht mehr nachweisbar sind. Alle bisherigen Messungen zeigen, daß diese Struktur in einem engen Temperaturbereich eine Umwandlung in ein gut ausgebildetes Gitter erfährt.

Es soll versucht werden, die Ergebnisse der einzelnen Messungen am System KCl/CsCl in einer Art Zustandsdiagramm schematisch zusammen-

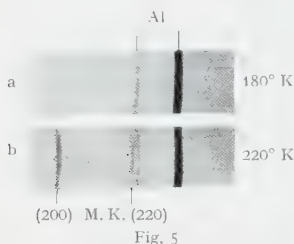
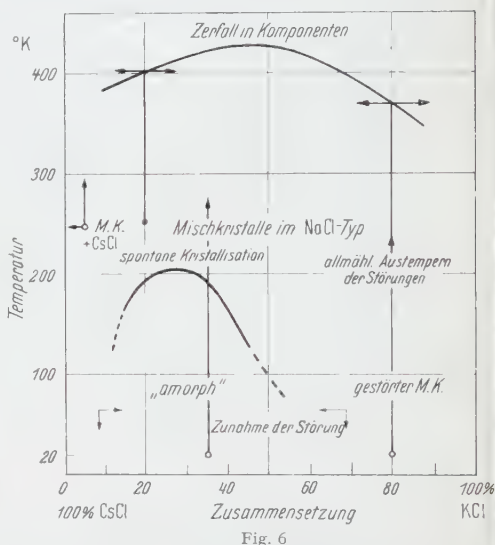


Fig. 5. Debye-Scherrer-Diagramme einer Schicht aus 80% CsCl + 20% KCl. Kondensationstemperatur 20° K

Fig. 6. Schematisches Diagramm der durch Kondensieren und Tempern erreichbaren Strukturen von CsCl/KCl-Schichten. Kondensation ist mit einem Kreis, Temperung mit vertikalen Pfeilen eingezeichnet. Horizontale Pfeile bezeichnen den Zerfall in die Komponenten



men zusammen. In Fig. 6 ist für mittlere KCl-Konzentrationen bei tiefen Temperaturen der Bereich des „amorphen“ Zustandes angedeutet. Ein Beispiel (35 % KCl) soll den typischen Tempverlauf von Schichten dieses Gebietes wiedergeben. Bei 20° K kondensiert, entsteht diese Schicht „amorph“. Die Kondensationstemperatur ist mit einem Kreis eingezeichnet, die Temperung mit einem nach oben weisenden Pfeil. Nach Erwärmen auf rund 190 K erfolgt für das eingezeichnete Beispiel die spontane Kristallisation in eine Mischkristallschicht.

Für größer werdende Prozentsätze KCl findet ein fließender Übergang zu den gestörten Mischkristallen statt. Aufnahmen mit 50 % KCl, bei 20° K kondensiert, liefern keine eindeutige Entscheidung, zu welchem Falle sie zu rechnen sind. Am rechten Ende des Systems, bei hohen Anteilen KCl, findet man zunehmend geringer gestörte Mischkristalle, die

keine spontane Kristallisation bzw. Rekristallisation zeigen, sondern ein stetiges Ausheilen der Gitterfehler erfahren. Hier hat man im wesentlichen die Verhältnisse, wie sie auch im System NaCl/KCl gefunden werden. Als typisches Beispiel für diesen Bereich ist das Verhalten einer Schicht mit 80% KCl eingetragen. Alle bei etwa 250° K aufgedampften Schichten entstehen, wie durch ein Beispiel mit 20% KCl angedeutet wird, als Mischkristalle im NaCl-Typ und zerfallen bei höherer Temperatur schließlich in die Komponenten. Die Entmischung wird durch waagerechte, zu den Rändern weisende Pfeile dargestellt.

b) Salzpaar ohne Mischkristallbildung.

Untersuchungen an Schmelzen des Systems NaCl/CsCl haben ergeben¹³, daß weder Mischkristalle noch Doppelsalze gebildet werden. Das Zustandsdiagramm ist in Fig. 7 wiedergegeben, es besteht aus zwei Ästen der Liquiduskurve, die sich im eutektischen Punkt bei 493°C schneiden. Die eutektische Schmelze enthält 66 Mol-% CsCl. Der Ionenradius des Na⁺ (0,98 Å) ist noch stärker von dem des Cs⁺ (1,65 Å) verschieden als der des K⁺ (1,33 Å).

Hauptsächlich aus diesem Grunde wird es nicht zur Bildung von Mischkristallen NaCl/CsCl kommen.

Es wird mit der Beschreibung der Ergebnisse mit 20° K Kondensationstemperatur begonnen. In Fig. 8 sind einige Aufnahmen einer Mischung von 20 Mol-% NaCl mit 80 Mol-% CsCl reproduziert. Nach der Kondensation erkennt man die (110)-Interferenz des CsCl im CsCl-Typ. Es sind einige punktförmige Reflexe größerer Kristallite sichtbar, die unter Umständen durch zu schnelles Verdampfen entstanden sind. Aus der Lage der Interferenzen kann gefolgert werden, daß hier wirklich das reine CsCl erkennbar ist und nicht, wie im Falle des KCl-Zusatzes, ein Mischkristall. Auch kann am Ansteigen der Intensität der Debye-Scherrer-Linien gegenüber den schon anfänglich vorhandenen punktförmigen Reflexen der allmähliche Rekristallisationsvorgang gut verfolgt werden. Das NaCl ist wegen seines geringeren Anteiles und seines kleineren Streuvermögens nicht sichtbar. Wahrscheinlich liegt es in nur sehr kleinen Kristallitbereichen vor, die in der Überschußsubstanz eingeschlossen sind. Zur vollständigen Ausscheidung in größere Bereiche ist die Beweglichkeit noch zu gering.

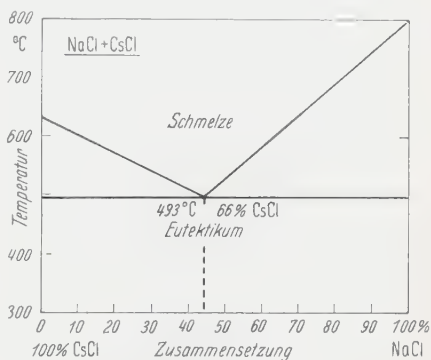


Fig. 7. Schmelzdiagramm des Systems CsCl/NaCl

¹³ GMELIN, loc. cit., S 254.

Ähnliche Verhältnisse finden sich bei Schichten mit geringem CsCl-Gehalt. Für 20% CsCl erhält man direkt nach der Kondensation bei 20° K bereits die stärkste Interferenz des NaCl, die (200)-Linie, jedoch nur sehr schwach, dazu mit großer Verbreiterung (Fig. 9a). Tempern bringt nur langsam eine Verbesserung des Kristallgefüges, auch bei Erwärmen bis auf 330° K ist noch keine scharfe Interferenz entstanden. Zur Kontrolle wurde noch eine Aufnahme derselben Schicht angefertigt, nachdem die Schicht 20 Std lang in der offenen Apparatur mit Zimmerluft in Berührung war (Fig. 9d). Nach dieser Behandlung liegt eine gut

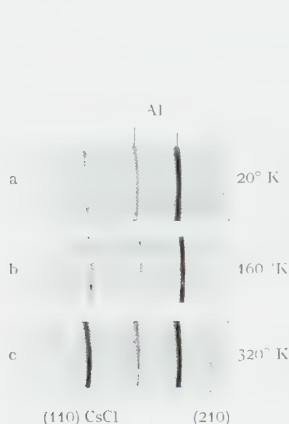


Fig. 8. Debye-Scherrer-Diagramme einer Schicht aus 80% CsCl + 20% NaCl

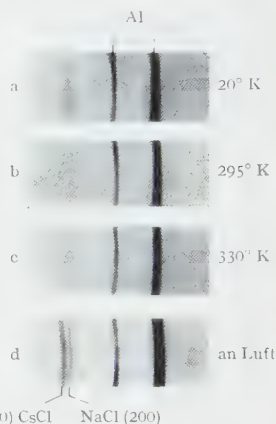


Fig. 9. Debye-Scherrer-Diagramme einer Schicht aus 80% NaCl + 20% CsCl. Diagramm d wurde nach 15stündigem Tempern an Zimmerluft aufgenommen

kristallisierte Schicht vor mit den deutlich erkennbaren Linien der beiden getrennten Komponenten. Es hat sich stets gezeigt, daß Einwirkung der wasserdampfhaltigen Atmosphärenluft die Kristallisation sehr viel stärker fördert als Tempern im Vakuum bis rund 400° K.

Demnach entsteht bei geringen Zusätzen einer Komponente nach Aufdampfen bei 20° K kein Mischkristall, auch kein „amorpher“ Zustand, sondern ein stark gestörter Kristallverband der Überschußkomponente mit Einschlüssen des Zusatzes. Die Störung wird um so größer, je höher die Konzentration der Unterschüßkomponente ist.

Bei einer Zusammensetzung von 50:50% ist der gegenseitige störende Einfluß so groß geworden, daß nunmehr ein „amorpher“ Zustand erreicht wird. Nach der Kondensation bei 20° K wird keine Interferenz festgestellt. Bis 200° K ändert sich daran nichts, jedoch erfolgt nach Tempern bis auf 230° K eine spontane Kristallisation. Im Gegensatz zum System CsCl/KCl erhält man keinen Mischkristall, sondern die reinen Komponenten. Der Tempervorgang kann an Hand der Photometerkurven von Fig. 10 verfolgt werden. Das wesentlich stärker streuende CsCl ist nach der Kristallisation

durch die (110)-Linie erkennbar. Sie erscheint stark unsymmetrisch mit einem breiten Ausläufer zu größeren Winkeln hin. Im Verlauf des Temperns vergrößert sich die Linienintensität unter gleichzeitigem Abbau des Ausläufers. Die intensitätsärmere NaCl (200)-Interferenz erscheint aus der abnehmenden Schwärzung der Flanke heraus. Der breite Ausläufer wird einmal hervorgerufen durch das feinkristalline NaCl, das selbst eine breite Interferenz liefert, und zweitens durch Anteile von gestörtem, feinverteiltem CsCl, das infolge Kontraktion einen Fuß der Linie bei größeren Winkeln liefert. Es hat sich gezeigt, daß mit der Verbreiterung einer Linie auch eine Verschiebung des Linienmaximums zu größeren Winkeln hin auftritt^{14,15}. Dies kann mit der durch die kleine Kristallitgröße bedingten Kontraktion erklärt werden. Hier kann eine zusätzliche Kontraktion durch den erzwungenen Einbau des kleineren Na⁺-Ions hervorgerufen werden. Mit zunehmendem Abbau der Störung wird die Linie schärfer und rückt in die normale Lage.

Schichten von NaCl/CsCl, die bei Temperaturen von etwa 250° K kondensiert werden, zeigen bei geringen Zusätzen ebenfalls die verbreiterten Linien der Überschußkomponente. Fig. 11 gibt die Photometerkurven einer Interferenz für NaCl mit 20% CsCl-Zusatz. Die Linien der Komponenten gehen hervor aus dem breiten Reflex, der direkt nach der Kondensation zu beobachten ist. Erst nach Luftenwirkung ergeben sich scharfe Debye-Scherrer-Linien. Der breite Reflex kann nicht als Mischkristallinterferenz gedeutet werden. Diese sollte um mindestens 1° zu kleineren Winkeln verschoben erscheinen.

Im mittleren Konzentrationsbereich findet sich eine völlig neue Erscheinung. Photometerkurven einer bei 250° K aufgedampften Schicht mit 35% NaCl sind in Fig. 12 reproduziert. Nach der Kondensation und auch noch nach Temperung auf 310° K ist eine Interferenz zu erkennen, die mit keiner der erwarteten Linien der Komponenten übereinstimmt. Sie liegt jedoch dort, wo man die (200)-Linie des reinen CsCl mit NaCl-Struktur erwartet, wenn man die Gitterkonstante von SCHULZ mit Korrektur für thermische Ausdehnung (vgl. Fig. 3) benutzt. Man kann daher annehmen, daß diese Struktur vorliegt, allerdings ist eine geringe Verschiebung von rund 0,1° zu größeren Glanzwinkeln festzustellen. Hierfür kann wieder eine Kontraktion der Kristallite verantwortlich sein. Außerdem liegt hier wahrscheinlich kein reines CsCl vor, sondern es ist ein Teil NaCl gelöst. Allerdings handelt es sich bestimmt nicht um einen Mischkristall im Verhältnis 65:35 der Ausgangskonzentration, da sonst eine sehr viel stärkere Verschiebung der Interferenz zu erwarten wäre.

Die große Breite der Linie deutet darauf hin, daß nur sehr kleine Kristallite vorliegen. Beim Tempern wird das Kristallgefüge der neuen

¹⁴ BOSWELL, F. W. C.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **64**, 465 (1951).

¹⁵ RÜHL, W.: Z. Physik **143**, 598 (1956).

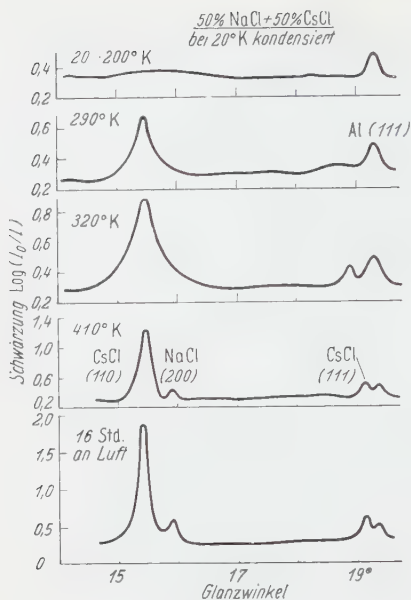


Fig. 10

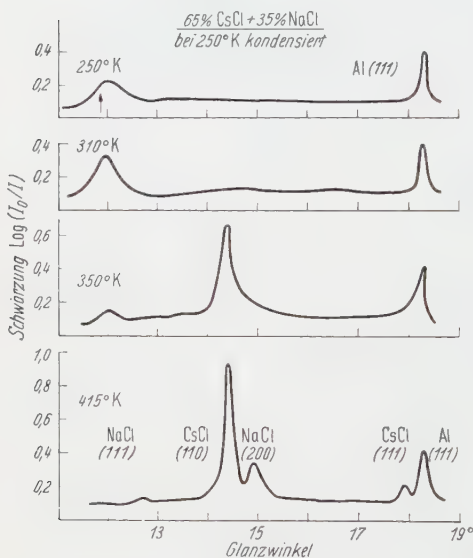


Fig. 12

Fig. 10–12. Schwärzungskurven von Debye-Scherrer-Aufnahmen an CsCl/NaCl-Schichten. In Fig. 12 bezeichnet der Pfeil die Lage der (200)-Interferenz des CsCl in NaCl-Struktur mit der Gitterkonstanten nach SCHULZ

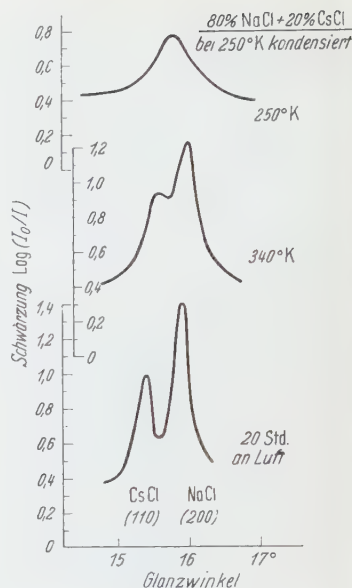


Fig. 11

Modifikation zunächst verbessert, die Linie wird etwas schmäler. Schließlich verschwindet sie jedoch ganz, und es tauchen die Linien der Komponenten in ihren typischen Gittern auf.

Die Stabilität dieser „Zwischenphase“ mit NaCl-Typ ist nur in einem kleinen Konzentrations- und Temperaturbereich gegeben. Der Einfluß der Kondensationstemperatur ist aus Fig. 13 zu entnehmen. Für die gleichbleibende Zusammensetzung 50:50% erhält man bei 190° K einen „amorphen“ Zustand. Bei 250° K ist nur die erzwungene Struktursichtbar, 270° K Kondensationstemperatur lassen

bereits schwache Linien der reinen Bestandteile neben den Interferenzen der erzwungenen Phase deutlich werden, bei 300° K sind beide Anteile

schon von gleicher Intensität. Zum Vergleich ist in Fig. 13e eine auf 410° K getemperte Schicht aufgenommen, hier sind nur die Linien der reinen Bestandteile sichtbar.

Je höher die Kondensationstemperatur, desto stärker ist der Zerfall in die Bestandteile. Unterhalb der Umwandlungstemperatur erhält man noch den „amorphen“ Zustand. Der Konzentrationsbereich der Stabilität ist ebenfalls gering. Bei zu großem Überwiegen eines Partners (80% CsCl bzw.

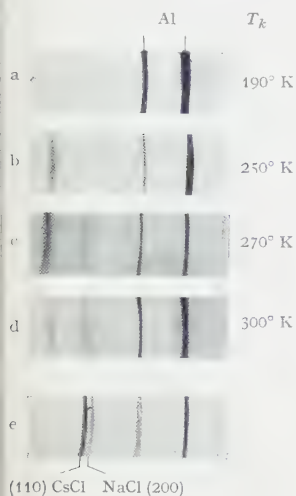


Fig. 13

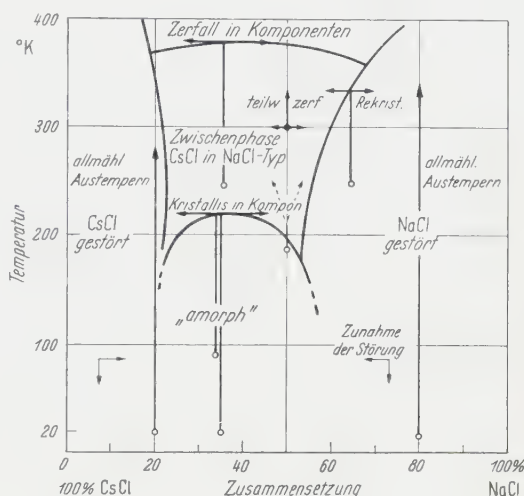


Fig. 14

Fig. 13. Debye-Scherrer-Diagramme von Schichten aus 50% NaCl + 50% CsCl für verschiedene Kondensationstemperaturen T_k . Aufnahmetemperatur 90° K. Diagramm e nach Temperrn auf 410° K aufgenommen

Fig. 14. Schematisches Diagramm der durch Kondensieren oder Temperrn erreichbaren Strukturen von CsCl/NaCl-Schichten

60% NaCl) erhält man schon die Linien des Überschußmaterials in der üblichen Modifikation. Eine Veränderung der Gitterkonstanten des NaCl-Typs des CsCl mit der Zusammensetzung kann nicht festgestellt werden. Danach liegt also im Gebiet der Zwischenphase keine Mischkristallreihe vor.

Fig. 14 bringt wieder eine schematische Zusammenfassung der Ergebnisse. Für die einzelnen Fälle ist wiederum nur je ein typisches Beispiel eines Temperrverlaufes eingezeichnet. Es sind im wesentlichen fünf Gebiete mehr oder weniger scharf gegeneinander abgegrenzt. An den Rändern des Diagrammes, d.h. für geringe Zusätze, entstehen gestörte Schichten des Überschußmaterials. Dabei nimmt der Grad der Störung mit sinkender Kondensationstemperatur und wachsender Beimischungskonzentration zu. In einem Gebiet, in dem eine Linie noch einigermaßen scharf auftritt, kann man dafür als Maß die Breite der Linie ansehen (Tabelle 1).

Die Störungen heilen allmählich aus, erst bei sehr hohen Temperaturen erhält man gut kristallisierte Schichten mit vollständiger

Tabelle 1. Halbwertsbreite der (200)-Interferenz des NaCl bei 250° K

Anteil CsCl in %	0	20	35	20
Kondensationstemperatur in °K	20	250	230	20
Halbwertsbreite in °	0,4	0,6	0,8	1,1

Ausscheidung der Unterschlußkomponente. Bei zu großem gegenseitigen Störeinfluß erhält man „amorphe“ Schichten, die spontan kristallisierend in ihre Bestandteile zerfallen. Über dem Gebiet des „amorphen“ Zustandes findet man den Bereich, in dem eine NaCl-Struktur des CsCl metastabil ist. Die Gitterkonstante ist etwas geringer als die von SCHULZ gemessene und von der Zusammensetzung unabhängig. Das deutet darauf hin, daß höchstens einige Prozente NaCl vom CsCl aufgenommen werden. Der NaCl-Typ läßt sich nur durch Aufdampfen innerhalb eines engen Temperatur/Konzentrations-Gebietes erzeugen. Hier zeigt sich, daß ein deutlicher struktureller Unterschied zwischen einer bei einer bestimmten Temperatur kondensierten Schicht und einer bis auf diese Temperatur erwärmten Schicht bestehen kann.

Eine scharfe Abgrenzung der in den schematischen Diagrammen angedeuteten Bereiche ist nicht möglich. Die Umwandlungstemperaturen hängen sicher von der Schichtdicke ab; aus Analogie zu anderen Messungen¹⁶ folgt, daß dünnere Schichten eine höhere Umwandlungstemperatur haben sollten. Außerdem ist die Kondensationstemperatur entscheidend. Liegt sie zu hoch, so verringert sich die für die Umwandlung verfügbare eingefrorene Störenergie, damit erhöht sich die Umwandlungstemperatur. Das ist am Beispiel einer bei 190° K aufgedampften Schicht mit 50% NaCl zu erkennen. Die Umwandlung erfolgt hier nicht mehr schlagartig, sondern vollzieht sich auf einem weiteren Bereich, wie es die Schichten mit geringen Zusätzen zeigen.

§ 4. Diskussion der Ergebnisse

Aus der Dampfphase abgeschreckt kondensierte Schichten befinden sich nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht. Die erhaltenen eingefrorenen Zustände entsprechen im allgemeinen Hochtemperaturzuständen. Ein derartiger Hochtemperaturzustand läßt sich um so leichter einfrieren, je niedriger die Kondensationstemperatur liegt. Während der Temperung kann infolge der wachsenden thermischen Beweglichkeit der eingefrorene Zustand aufgehoben werden, bis schließlich Gleichgewicht erreicht wird. Also durchläuft eine abgeschreckt kondensierte Schicht bei Erhöhung der Temperatur eine Folge von Zuständen, wie sie entsprechend für ein Gleichgewichtssystem bei Erniedrigung der Temperatur nacheinander auftreten (Stufenregel).

Dies ist deutlich an den beschriebenen Beispielen sichtbar. Dampft man etwa CsCl mit 20% KCl bei 20° K auf (vgl. Fig. 5), so erhält man

¹⁶ BARTH, N.: Z. Physik **142**, 63 (1955).

zunächst einen „amorphen“ Zustand mit außerordentlich breiten, flüssigkeitsähnlichen Beugungsringen. Dies entspricht der bei hohen Temperaturen stabilen Schmelze des Systems (vgl. dazu das Zustandsdiagramm Fig. 1, Ordinate in $^{\circ}\text{C}$!). Beim Tempern entsteht spontan ein Mischkristall, ein Vorgang, der bei Abkühlung der Schmelze dem Erstarren in Mischkristalle gleichkommt. Beim weiteren Erwärmen der Schicht zerfällt der Mischkristall; im Falle des thermischen Zustandsdiagramms tritt nach Abkühlen unter die Entmischungstemperatur dasselbe auf. Schließlich erreicht die Schicht thermisches Gleichgewicht. Bei weiterer Temperung spielen sich nun die gleichen Vorgänge in umgekehrter Reihenfolge ab.

Je nach den Eigenschaften der beiden Partner können verschiedene eingefrorene Zustände erhalten und durchlaufen werden. Bei zwei sehr ähnlichen Substanzen, wie etwa NaCl und KCl , entstehen selbst nach Kondensation bei 20°K im wesentlichen Mischkristalle mit verschiedener Konzentration von Gitterfehlern, die allmählich abtempern. Die gegenseitige Störung ist nur gering. Dagegen zeigt sich im ebenfalls mischbaren System KCl/CsCl bereits deutlich ein „amorpher“ Bereich. Die Tatsache, daß CsCl eine Hochtemperaturmodifikation im NaCl -Typ besitzt, macht es verständlich, daß mit KCl überhaupt Mischkristalle gebildet werden und im NaCl -Typ entstehen. Zusatz von CsCl zur Überschußkomponente KCl bewirkt eine kleinere Störung als umgekehrt, da nur für das CsCl eine dem Wirtsgitter entsprechende Struktur grundsätzlich möglich ist. KCl ist nicht in eine CsCl -Typ-Modifikation zu zwingen. Das Maximum der Störung liegt aus diesem Grunde auch nicht bei einer Zusammensetzung 50% CsCl :50% KCl , sondern deutlich auf der Seite höherer CsCl -Konzentration.

Andere Verhältnisse herrschen im System NaCl/CsCl . Hier werden keine Mischkristalle mehr gebildet. Bei geringem Zusatz eines Partners kommt es selbst für tiefe Temperaturen noch zu einer wenigstens teilweisen Ausscheidung. Zur Mitte des Diagramms hin nimmt die Störung zu, das Maximum liegt aber wiederum bei größeren Anteilen CsCl . Es hat den Anschein, daß die Zusammensetzung des Eutektikums (für den Fall NaCl/CsCl) bzw. die Zusammensetzung des Schmelzpunktminimums (für KCl/CsCl bei 34% KCl) sich in den Diagrammen der Schichten wiederfindet als ungefähr die Zusammensetzung, für die die Umwandlung des „amorphen“ Zustandes bei maximaler Temperatur erfolgt. Man hat hier wieder einen komplementären Zusammenhang der Temperaturen zwischen gleichartigen Zuständen einer kondensierten Schicht und einer Schmelze im Gleichgewicht. In diesem Falle entspricht maximale Kristallisationstemperatur einer minimalen Schmelztemperatur.

Beim Tempern einer „amorphen“ Schicht von KCl/CsCl erfolgt bei einer bestimmten Temperatur eine spontane Kristallisation in einen Mischkristall. Im System NaCl/CsCl erhält man dagegen bei der Kristallisation einer „amorphen“ Schicht sofort die reinen Komponenten.

Die Zwischenphase mit NaCl-Struktur ist nur durch Kondensation innerhalb eines begrenzten Temperatur- und Konzentrationsgebietes zu erlangen. Beim Aufdampfen von reinem CsCl kann ebenfalls eine NaCl-Struktur erzwungen werden, jedoch nur in sehr dünnen Schichten (kleiner als 100 Å) auf einer geeigneten Unterlage^{12 17}. Nach der Theorie von BORN und MAYER¹⁸ ist beim CsCl nur ein geringer Unterschied der Gitterenergie der beiden Strukturen zu erwarten. Aus der Tatsache, daß bei geeigneter Unterlage für sehr dünne Schichten der NaCl-Typ möglich ist, erkennt man, daß Keimwirkung für das Wachstum in einer bestimmten Struktur ausschlaggebend sein kann.

Nur bei bestimmten Konzentrationen NaCl-Zusatz sind günstige Bedingungen für den NaCl-Typ gegeben. Die Zahl der NaCl-Ionenpaare muß groß genug sein, um für die Gesamtmenge CsCl genügend Keimlinge zu liefern, andererseits aber muß sie noch genügend klein sein, so daß das NaCl nicht selbst zu größeren Kristalliten zusammenflockt und dabei das CsCl ausscheidet.

Die Beschränkung des Temperaturbereiches ist mit der verschiedenen thermischen Beweglichkeit der Bausteine zu verstehen. Ist sie zu niedrig, so wird nur ein „amorpher“ Zustand erreicht, in dem viel Fehlordnungenergie eingefroren wird. Bei der Kristallisation sorgt diese freiwerdende Energie dafür, daß der metastabile Bereich der Zwischenphase übersprungen wird. Bei höherer Temperatur kann sofort der stabile Zustand der getrennten Phasen angenommen werden.

Obwohl nur mit einigen Modellsubstanzen das Verhalten dünner, abgeschreckt kondensierter Schichten von binären Salzsystemen untersucht wurde, lassen sich doch daraus einige allgemeine Aussagen über derartige Systeme machen.

Bei großer Ähnlichkeit der Partner erhält man Mischkristalle, deren Fehlordnung mit sinkender Kondensationstemperatur zunimmt. Es erfolgt beim Tempern ein allmähliches Rekristallisieren und Ausheilen der Gitterfehler. Sind die Partner stärker unterschiedlich, kann es zur Ausbildung eines hier „amorph“ genannten Zustandes kommen. Bei Erreichen einer bestimmten Temperatur erfolgt eine spontane Kristallisation der Schicht. Bei sehr verschiedenen Eigenschaften der beiden Partner kommt es — jedenfalls für geringe Zusatzkonzentrationen — selbst bei tiefer Kondensationstemperatur zu einer Ausscheidung. Durch Kondensieren in einem Temperaturbereich, der eine angemessene Beweglichkeit zuläßt, können unter Umständen Strukturen erzwungen werden, die aus der Schmelze nicht zu erhalten sind.

Mein Dank gilt Herrn Professor Dr. R. HILSCH für die Anregung und stete Förderung dieser Arbeit, Herrn Privatdozenten Dr. W. MARTIENSSEN für viele Hinweise und fruchtbare Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die großzügige Bereitstellung von Geräten gedankt.

¹⁷ LÜDEMANN, H.: Z. Naturforsch. **12a**, 226 (1957).

¹⁸ BORN, M., u. J.E. MAYER: Z. Physik **75**, 15 (1932).

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart

Die Ermittlung der in einem Stoff wirksamen Röntgenenergie aus Ionisationsmessungen in Luft

Von

R. GLOCKER

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 23. Juli 1958)

1. Ableitung der Meßbedingungen zur Ermittlung der in einer materiellen Schicht wirksamen Röntgenenergie aus einer Luftionisationsmessung und Nachweis, daß nicht in allen Fällen eine Ionisationsmessung eine „dosimetrische“ Bedeutung hat.
2. Vor- und Nachteile einer Änderung der Definition der Dosiseinheit „Röntgen“.

1. Die Beziehung zwischen der Ionisation und der in der Luft wirksamen Energie

Der im letzten Abschnitt dieser Arbeit näher besprochene Vorschlag¹ die Definition der Dosiseinheit „Röntgen“ zu erweitern, macht es notwendig zu untersuchen, unter welchen Bedingungen die „wirksame“ Energie in einem Stoff aus einer Messung der Ionisation in einem an den betreffenden Ort verbrachten Luftvolumen bestimmt werden kann. Unter „wirksamer“ Energie sind alle die Prozesse verstanden, die durch die Angabe der Ionisierungsarbeit ($\varepsilon = 34$ eV für Luft) erfaßt werden; von Kernreaktionen kann bei den zur Zeit üblichen Höchstspannungen der Röntgenstrahlenerzeugung von 35 MeV abgesehen werden.

Die Ionisationsmessung in einem von Röntgenstrahlen durchsetzten Luftvolumen v liefert den Ladungstransport Q in elektrostatischen Einheiten. Die Zahl n der in 1 g Luft gebildeten Ionenpaare ergibt sich aus

$$n = \frac{Q}{v \varrho e} \quad (1)$$

(e = elektrische Elementarladung; $\varrho = 0,001293$ Dichte der Luft bei 0° C und 760 mm Hg.)

Die in 1 g Luft wirksame * Energie ist dann

$$\bar{E}_{w_1} = \frac{Q \varepsilon}{v \varrho e} [\text{eV/g}] = \frac{Q}{v} \cdot 88 \quad [\text{erg/g}]. \quad (2)$$

* Die auf 1 g eines Stoffes bezogenen Elektronenenergien sind mit einem Querstrich bezeichnet.

¹ Vornorm DIN 6809 (1958), Röntgen- und Gammastrahlen in Medizin und Biologie, Regeln für die Dosimetrie. Vgl. FRÄNZ, H., u. W. HÜBNER: Strahlentherapie **102**, 590 (1957).

Diese Gleichung gilt ganz allgemein, unabhängig von der Definition einer auf der Luftionisation beruhenden Dosiseinheit. Das Volumen v muß bekannt sein und Q muß durch eine Absolutmessung bestimmt werden*.

Ziel und Aufgabe der Dosismessung ist die Bestimmung der wirklichen Energie \bar{E}_{w_2} in einem Stoff, der an dem Ort des Luftraumes sich befindet. Unter welchen Bedingungen kann \bar{E}_{w_2} ermittelt werden, wenn \bar{E}_{w_1} aus einer Ionisationsmessung bekannt ist? Eine Dosisbestimmung in einem biologischen Objekt auf Grund der Luftionisation hat zur Voraussetzung, daß die Beziehung zwischen \bar{E}_{w_1} und \bar{E}_{w_2} nur allgemein angebbare, von den speziellen Meßbedingungen unabhängige physikalische Koeffizienten enthält.

2. Die drei Grundfälle der Röntgenstrahlendosimetrie

Der Luftraum M , in dem die Ionisation gemessen wird, sei umgeben von einem Stoff U von beliebiger chemischer Zusammensetzung (Fig. 1). Die im ganzen Meßraum M wirksame Energie von Sekundärelektronen, die von Röntgenstrahlen ausgelöst werden, besteht im allgemeinen aus 3 Teilbeträgen

$$E_w = E_z - E_v + T. \quad (3)$$

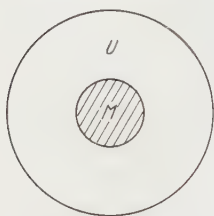


Fig. 1. Meßraum (schematisch)

Im Luftraum entstehen Sekundärelektronen mit einer Energie E_z ; ein Teil ihrer Elektronenbahnen kann aus dem Meßraum M austreten und eine Elektronenenergie E_v mit sich führen, die für die Wirkung im Meßraum verloren geht. Andererseits kann aus der Umgebung U eine Elektronen-

energie T in den Meßraum einströmen und in diesem abgegeben werden. Auf Grund dieser Überlegungen lassen sich 3 Grundfälle der Röntgenstrahlendosimetrie unterscheiden.

I. Die im Meßraum erzeugte Elektronenenergie oder ein Bruchteil von ihr ist die alleinige Ursache der Ionisation.

II. Die von der Umgebung einströmende Elektronenenergie ist für die Ionisation maßgebend.

III. Beide Faktoren wirken gleichzeitig zusammen.

Die Existenzbedingungen für die einzelnen Fälle sind aus Tabelle 1 zu ersehen. Der Standardfall der klassischen Röntgenstrahlen (Diagnostikstrahlung und Therapiestahlung bis 300 kV) gehört zur Gruppe III; hier sind die Verhältnisse viel komplizierter als bei den Gruppen I und II, die nun zuerst besprochen werden sollen. Dabei ist es

* Betr. der Eichung durch eine Standardionisationskammer vgl. Abschnitt 3.

zweckmäßig, die Gl. (3) in folgender Form zu schreiben

$$E_w = q E_z + T. \quad (3a)$$

Tabelle 1

l Lineare Dimension des Meßraumes; R_m maximale Reichweite der Sekundärelektronen

Fall	l/R_m	Röntgenstrahlenbereich	E_z	E_v	T	E_w
I	$l \gg R_m$	Weiche Röntgenstrahlen	beliebig	0	0	E_z
Ia	—	keine Sekundärelektronenemission der Umgebung	beliebig	beliebig	0	$E_z - E_v$
II	$l \ll R_m$	Sekundärelektronenemission der Umgebung überwiegend z. B. ultraharte Röntgenstrahlen	0	0	beliebig	T
III	$l \cong R_m$	Klassisches Röntgengebiet	beliebig	beliebig	beliebig	$E_z - E_v + T$
IIIa	$l \cong R_m$	Klassisches Röntgengebiet (Elektronengleichgewicht)	beliebig	$E_v =$	T	E_z

E_z = im Meßraum erzeugte Elektronenenergie; E_w = im Meßraum wirksame Elektronenenergie; E_v = aus dem Meßraum abströmende Elektronenenergie; T = in den Meßraum einströmende und dort abgegebene Elektronenenergie.

Von der im Meßraum erzeugten Elektronenenergie E_z verbleibt und wird dort wirksam der Bruchteil q .

Im Fall I. ist die wirksame und die erzeugte Elektronenenergie identisch ($q=1$). Die gemessene Ionisation kann in Röntgeneinheiten nach der internationalen Definition angegeben werden:

„Das Röntgen ist eine solche Menge einer Röntgen- oder Gammastrahlung, daß die damit verbundene Korpuskularemission pro 0,001 293 g Luft Ionen in Luft erzeugt, die eine elektrostatische Einheit der Elektrizitätsmenge beiderlei Vorzeichens tragen.“ Es muß also die Emission von Sekundärelektronen (Photo-, Compton- und Paarelektronen) von der Ionisationsmessung voll erfaßt werden. Dies trifft in Fall I. sicher zu.

Beträgt die Ionisation N Röntgen, so ist die in 1 g Luft wirksame Energie, unabhängig von der Wellenlänge der Röntgenstrahlen

$$\bar{E}_{w_1} = N \cdot 88 \quad [\text{erg/g}]. \quad (4)$$

Im Fall I. wird von der auf 1 cm² eines Stoffes auftreffenden Röntgenenergie E_0 in 1 g des Stoffes eine Sekundärelektronenenergie \bar{E}_z erzeugt

$$\bar{E}_z = \left(\frac{K}{\varrho} \right) E_0. \quad (5)$$

ϱ ist die Dichte und K die Summe der folgenden 3 Koeffizienten

$$K = \alpha \tau + \sigma_A + \kappa_0. \quad (6)$$

[α Photoelektronenausbeute ($\alpha = 1$ bei leichtatomigen Stoffen); τ Photo-Absorptionskoeffizient; σ_A der auf Comptonelektronen entfallende Bruchteil des Compton-Streukoeffizienten; κ_0 Paarbildungskoeffizient [nach Abzug der Ruhenergien von Elektron und Positron.]

Denkt man sich die Luft (Index 1) im Meßraum ersetzt durch einen anderen Stoff (Index 2) mit beliebigem Aggregatzustand, so verhalten

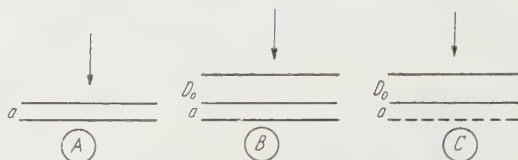


Fig. 2. Grundfälle der Röntgenstrahlendosimetrie

sich in dem Fall I. die wirksamen Energien wie die erzeugten, also

$$\frac{\bar{E}_{w_1}}{\bar{E}_{z_1}} = \frac{\bar{E}_{z_1}}{\bar{E}_{z_2}} = \frac{K_1/\varrho_1}{K_2/\varrho_2}. \quad (7)$$

Unter Berücksichtigung der Gl. (4) ergibt sich

$$\bar{E}_{w_2} = \frac{(K_2/\varrho_2)}{(K_1/\varrho_1)} N \cdot 88 \quad [\text{erg/g}]. \quad (8)$$

Zur Gruppe I gehört auch eine Anordnung, bei der die Ionisation ausschließlich durch die im Meßraum erzeugte Elektronenenergie bestimmt ist, bei der aber nur ein Bruchteil q von E_z zur Ionisation beiträgt. Von außen kommen praktisch keine Elektronen; der Meßraum kann sich z.B. im Vakuum befinden oder mit einem Stoff gefüllt sein, dessen Elektronenemission weit größer ist als die der Umgebung. Bis zu einem gewissen Grade lassen sich die Voraussetzungen verwirklichen, wenn die Elektronenemission aus dem über der Meßschicht liegenden Luftvolumen durch enge Ausblendung des Röntgenstrahlenbündels möglichst vermindert wird. Ist die Dicke der Meßschicht von der Größenordnung der Reichweite oder kleiner als diese, so treten Energieverluste durch Abwanderung von Elektronen auf; q wird kleiner als 1 sein.

Der Faktor q hängt ab von den Dimensionen des Meßraumes und von der Reichweite der von den Röntgenstrahlen ausgelösten Sekundärelektronen. Bei schichtenförmigen Körpern kann die früher² mitgeteilte Methode, welche durch Integration den Energietransport durch Grenzflächen liefert, Verwendung finden. Man geht aus von einer seitlich unendlich ausgedehnten Schicht der Dicke a cm, die von Röntgenstrahlen senkrecht durchsetzt wird (Fig. 2A). Zunächst sei der Fall

² GLOCKER, R.: Z. Physik **136**, 352 u. 367 (1953); **143**, 191 (1955).

der Photoelektronen behandelt. Der Emissionswinkel ϑ gegenüber der Primärstrahlrichtung hängt von der Energie der Elektronen ab. In den Gleichungen wird statt der Reichweite R^* das Produkt $R^* \cos \vartheta$ eingesetzt, das zur Vereinfachung im folgenden mit R bezeichnet ist. Ist $a < R$, so ist der Energiefluß durch 1 cm² der unteren Grenzfläche von a

$$E_v = K^* E_0 \int_0^a f(R - x) dx. \quad (9)$$

$\frac{K^*}{\rho} E_0$ ist die in 1 g erzeugte Elektronenenergie; für Photoelektronen ist $K^* = \alpha \tau$; für Comptonelektronen $K^* = \sigma_A$, für Paarbildungselektronen und -positronen $K^* = K_0$. Die Reichweiten und die Emissionswinkel sind für die drei Elektronengruppen verschieden. Es bedeutet $R - x$ die Restreichweite nach Zurücklegen der Strecke x . Die Streuung der Elektronen ist nicht berücksichtigt. Die dadurch bedingte Ungenauigkeit ist beim Vergleich von leichtatomigen Stoffen gering. Die Röntgenintensität ist als konstant in dem betrachteten Volumen vorausgesetzt. Der Einfluß der gestreuten Röntgenstrahlen ist nicht berücksichtigt.

Bei Energien von der Größenordnung keV ist R proportional E^2 , von der Größenordnung MeV ist R proportional E . Das Zwischengebiet läßt sich durch den Ansatz R proportional E^n überbrücken. Der zwischen 1 und 2 liegende Zahlenwert für n ergibt sich empirisch aus den Reichweitekurven. Wird $n = 1/m$ gesetzt, so geht Gl. (8) über in

$$E_v = K^* E_0 \int_0^a \left(\frac{R - x}{x} \right)^m dx, \quad (9a)$$

$$E_v = \frac{K^* E_0 R}{m + 1} \left[1 - \left(1 - \frac{a}{R} \right)^{m+1} \right]. \quad (10)$$

Hieraus folgt

$$1 - q = \frac{E_v}{E_z} = \frac{R}{a(m + 1)} \left[1 - \left(1 - \frac{a}{R} \right)^{m+1} \right]. \quad (11)$$

Als Variable tritt der Quotient a/R auf. Bei einem Vergleich der wirk-samen Energien in Luft \bar{E}_{w_1} und im Vergleichsstoff \bar{E}_{w_2} hat man die Gl. (11) zweimal anzuschreiben. Es ist zweckmäßig, den Begriff äqui-valente Schichten einzuführen. Schichten zweier Stoffe sollen „äqui-valent“ genannt werden, wenn ihre Dicken a_1 und a_2 der Beziehung ge-horchen

$$\frac{a_1}{R_1} = \frac{a_2}{R_2}. \quad (12)$$

Für äquivalente Schichtdicken ist nach Gl. (11)

$$q_1 = q_2. \quad (13)$$

Ist $a_1 > R_1$ und $a_2 > R_2$, so kommt die eckige Klammer in Gl. (11) in Wegfall; die Gl. (13) behält ihre Gültigkeit.

Wird das Verhältnis des Massenbremsvermögens von Luft B_1 und von dem Vergleichsstoff B_2 mit p bezeichnet, so erhält die Äquivalenzbedingung Gl. (12) die Form

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{B_1 \varrho_1}{B_2 \varrho_2} = \frac{p \varrho_1}{\varrho_2}. \quad (14)$$

Abgesehen vom ultraharten Röntgengebiet, wo sich p wegen der Polarisationskorrektur ändert, ist beim Vergleich von leichtatomigen Stoffen näherungsweise $p = 1$.

Der Satz, daß bei äquivalenten Schichtdicken zweier Stoffe der gleiche Bruchteil der erzeugten Elektronenenergie jeweils in der Schicht verbleibt, läßt sich auf dreidimensionale Gebilde übertragen. Hat der luftgefüllte Meßraum eine beliebige Form, so wird der Raum des Vergleichsstoffes äquivalent genannt, wenn beide Räume geometrisch ähnlich sind; sie müssen sich ineinander überführen lassen durch Multiplikation aller linearer Abmessungen mit ein und demselben Faktor. Sind l_1 und l_2 die Länge der Räume in der gleichen Richtung, so muß die Gleichung

$$\frac{l_1}{R_1} = \frac{l_2}{R_2} \quad (15)$$

für alle Richtungen gelten.

Für äquivalente Schichten bzw. Räume ergibt sich aus Gl. (3) und Gl. (13) das Verhältnis der in Luft (1) und in dem Objekt (2) wirksamen Energien aus

$$\frac{\bar{E}_{w_1}}{\bar{E}_{w_2}} = \frac{\bar{E}_{z_1}}{\bar{E}_{z_2}}. \quad (16)$$

Das Ergebnis der Ionisationsmessung kann unter Benützung der Gl. (7) auf das Objekt übertragen werden. Es ist aber nicht möglich, die Ionisation in internationalen Röntgeneinheiten auszudrücken, da nicht die ganze erzeugte Elektronenenergie, sondern nur ein bestimmter, für beide Stoffe gleicher Bruchteil von der Messung erfaßt wird.

Kennzeichnend für die II. Gruppe der 3 Grundfälle der Röntgendosimetrie ist die Vernachlässigbarkeit der im Meß- bzw. Objektraum selbst erzeugten Sekundärelektronenenergie; maßgebend ist die von der Umgebung einströmende und im Meß- bzw. Objektraum abgegebene Elektronenenergie. Es ist somit

$$E_w = T. \quad (17)$$

Dies ist der Normalfall bei ultraharten Röntgenstrahlen; die Sekundärelektronen haben Reichweiten, die z.B. bei 30 MeV mehrere Zentimeter Wasser betragen. Fig. 2C zeigt schematisch die Verhältnisse, die Umrandung der Meßschicht ist gestrichelt, um anzudeuten,

daß die darin erzeugten Elektronen praktisch nichts zur gemessenen Ionisation beitragen. Infolgedessen kann das Resultat der Ionisationsmessung nicht in Röntgeneinheiten gemäß der internationalen Definition angegeben werden.

Auch im klassischen Röntengebiet kann der Fall II. vorkommen. Der Stoff der Umgebung hat einen viel größeren (K/ρ) Wert als die Luft bzw. das Objekt. Als Beispiel sei genannt die Bedeckung einer Bakterienkultur mit einer Metallfolie.

Zur Berechnung von T dient die früher³ angegebene Integrationsmethode. Die Luftschicht der Dicke a_1 ist auf der Einfallsseite der Röntgenstrahlen überlagert von einer Schicht D_0 eines beliebigen festen oder flüssigen Stoffes. Für die Bedingungen

$$\left. \begin{aligned} a_1 < R_1 & \quad (b_1 + D_0) < R_0 \\ a_2 < R_2 & \quad (b_2 + D_0) < R_0 \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

ist die in 1 g der Meßschicht abgegebene Energie \bar{T}

$$\bar{T}_1 = \frac{K_0 R_0 E_0}{a_1 \rho_1 (m+1)} \cdot f\left(\frac{D_0}{R_0}, \frac{b_1}{R_1}\right). \quad (19)$$

Von einer expliziten, leicht möglichen Darstellung^{*} der Funktion f wird abgesehen. Die hinsichtlich des Stoffes der Überschicht (Index 0) äquivalente Dicke der Luftschicht a_1 ist mit b_1 bezeichnet

$$b_1 = \frac{a_1 R_0}{R_1}. \quad (20)$$

Ersetzt man die Luftschicht a_1 durch eine a_2 cm dicke Schicht des Vergleichsstoffes (Objektschicht), so erhält man eine zur Gl. (19) analoge Gleichung; alle Größen mit dem Index 1 sind zu ersetzen durch solche mit dem Index 2. Das Verhältnis der in 1 g der Meßschicht bzw. Objektschicht wirksamen Energien \bar{E}_{w_1} und \bar{E}_{w_2} läßt sich in einfacher Weise nur darstellen, wenn äquivalente Schichtdicken vorliegen, also für

$$\frac{a_1}{R_1} = \frac{a_2}{R_2}. \quad (21)$$

Hieraus folgt

$$b_1 = b_2. \quad (22)$$

Es ist dann

$$\frac{\bar{E}_{w_1}}{\bar{E}_{w_2}} = \frac{\bar{T}_1}{\bar{T}_2} = \frac{a_2 \rho_2}{a_1 \rho_1}, \quad (23)$$

und gemäß Gl. (14)

$$\frac{\bar{E}_{w_1}}{\bar{E}_{w_2}} = p \frac{a_2 R_1}{a_1 R_2} = p. \quad (24)$$

^{*} Vgl. Tabelle 3.

³ GLOCKER, R.: Z. Physik **143**, 191 (1955).

Dasselbe ergibt sich für die Bedingungen

$$\left. \begin{array}{l} a_1 < R_1 \\ a_2 < R_2 \end{array} \right\} D_0 > R_0. \quad (25)$$

Sind die Meß- und Objektschichten dicker als die Reichweiten ($a_1 > R_1$ und $a_2 > R_2$) und ist $D_0 \leq R_0$ so hat die Gl. (23) allgemeine Gültigkeit. Dagegen ist die Gl. (24) auf äquivalente Schichtdicken beschränkt.

Die bisherigen Ableitungen gingen von der allgemeinen Form des Reichweitengesetzes $R \propto E^n$, wobei $n = \frac{1}{m}$ ist, aus. Für die Bedingungen der Ungleichungen (18) macht das lineare Reichweitengesetz

Tabelle 2

Überschicht (0)	Meßschicht (1) Objektschicht (2)	\bar{T}_1/\bar{T}_2 allgemein	\bar{T}_1/\bar{T}_2 für äquivalente Schichten
$(b_1 + D_0) < R_0$ $(b_2 + D_0) < R_0$	$a_1 < R_1$ $a_2 < R_2$	p^{**}	p
$(b_1 + D_0) < R_0$ $(b_2 + D_0) < R_0$	$a_1 \ll R_1$ $a_2 \ll R_2$	p	p
$D_0 > R_0$	$a_1 < R_1$ $a_2 < R_2$	—	p
$D_0 > R_0$	$a_1 \ll R_1$ $a_2 \ll R_2$	p	p
$D_0 < R_0$ $(b_1 + D_0) > R_0$ $(b_2 + D_0) > R_0$	$a_1 > R_1$ $a_2 > R_2$	$\frac{a_2 \varrho_2}{a_1 \varrho_1}$	p
$D_0 > R_0$	$a_1 > R_1$ $a_2 > R_2$	$\frac{a_2 \varrho_2}{a_1 \varrho_1}$	p

$b_1 = a_1 R_0 / R_1$; $b_2 = a_2 R_0 / R_2$. ** Wenn R proportional E ist.

$R \propto E$ insofern eine Ausnahme, als dann die Gl. (24) allgemein, nicht nur für äquivalente Schichtdicken, gültig ist.

Einen Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten* bei schichtenförmigen Körpern gibt die Tabelle 2. In analoger Weise wie früher bei q kann auch bei \bar{T} der Begriff der Äquivalenz von Schichten auf Räume übertragen werden.

Für alle in Tabelle 2 aufgeführten Fälle ist, sofern die Dicken des Luftraumes und des Objektes äquivalent sind, einheitlich das Verhältnis

* Der bei R. GLOCKER l. c. Tabelle 2 auf S. 194 aufgeführte Fall $a_1 < R_1$ $a_2 < R_2$ $D_0 < R_0$ $(b_1 + D_0) > R_0$, der nur ein relativ kleines Intervall der Reichweiten umfaßt, ist zur Vereinfachung weggelassen.

$\bar{T}_1/\bar{T}_2 = \phi$, d.h. gleich dem Verhältnis der Massenbremsvermögen [Gl. (14)]. Diese Beziehung hat bei den in der 2. und 4. Reihe aufgeführten, für ultraharte Röntgenstrahlen wichtigen Näherungen $a_1 \ll R_1$ und $a_2 \ll R_2$ allgemein Gültigkeit. Das letztgenannte Ergebnis stimmt überein mit dem BRAGG-GRAYschen Prinzip⁴⁻⁸, das folgendermaßen lautet: Die wirksame Energie in 1 g eines Stoffes (2) kann aus der Ionisation in einem, in diesem Stoff angebrachten, kleinen mit Luft (1) gefüllten Hohlraum ermittelt werden

$$\bar{E}_{w_2} = \frac{n \varepsilon B_2}{B_1} = \frac{B_2}{B_1} \bar{E}_{w_1} \quad (26)$$

[n Zahl der Ionenpaare pro 1 g Luft; ε Arbeit zur Bildung eines Ionenpaares in Luft; B_1 und B_2 Massenbremsvermögen der Luft (1) und des umhüllenden Stoffes (2)].

Der Hohlraum muß so klein sein, daß der ursprüngliche Korpuskularfluß dadurch nicht gestört wird und daß die im umgebenden Stoff erzeugten Sekundärelektronen nur einen kleinen Teil ihrer Energie beim Durchqueren abgeben; ferner wird vorausgesetzt, daß die im Luftraum entstehenden Sekundärelektronen keinen merklichen Beitrag zur gemessenen Ionisation liefern. Die Gl. (26) liefert dann das Verhältnis der im Luftraum wirksamen Energie \bar{E}_{w_1} zu der Energie \bar{E}_{w_2} , die bei Wegnahme des Luftraumes in dem Vergleichsstoff vorhanden wäre. Das BRAGG-GRAYsche Prinzip wurde ursprünglich für Gamma-Strahlen abgeleitet; seine Domäne ist nunmehr das Gebiet der ultraharten Röntgenstrahlen. Bei weichen Röntgenstrahlen ist dieses Meßprinzip wegen der Schwierigkeiten, eine genügend dünne Schicht a_1 herzustellen, praktisch nicht anwendbar.

Wie die Zusammenstellung in der Tabelle 2 zeigt, gibt es noch verschiedene vom BRAGG-GRAYschen Prinzip nicht erfaßte Fälle, bei denen die wirksamen Energien der Gleichung

$$\frac{\bar{E}_{w_1}}{\bar{E}_{w_2}} = \frac{\bar{T}_1}{\bar{T}_2} = \phi \quad (27)$$

gehorschen. Diese Gleichung gilt z.B. auch noch, wenn die Dicke a_1 des Hohlraumes größer ist als die Reichweite. Die Übertragbarkeit der Ionisationsmessung ist dann beschränkt auf eine Vergleichsschicht von einer ganz bestimmten, nämlich von der äquivalenten Dicke.

⁴ BRAGG, W.: Studies in Radioactivity, S. 94. 1912.

⁵ GRAY, L. H.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **156**, 578 (1936). — Brit. J. Radiol. **22**, 677 (1948).

⁶ Handbook 62 des Nat. Bur. of Standards Washington 1956: Bericht der Internationalen Kommission für radiologische Einheiten.

⁷ SPENCER, L. V., u. F. H. ATTIX: Rad. Res. **3**, 239 (1955).

⁸ Vgl. ferner GLOCKER, R.: Z. Physik **136**, 370 (1935). — Fortschr. Röntgenstr. **88**, 137 (1956) (Einfluß der Polarisationskorrektion).

Bei der III. Gruppe der 3 Grundfälle der Röntgendosimetrie ist die wirksame Energie sowohl von q als auch von \bar{T} abhängig. Die in Luft (1) bzw. in dem Vergleichsstoff (2), der an dem Ort des Luftraumes zu denken ist, pro 1 g wirksamen Elektronenenergien ergeben sich aus der Gl. (3a) zu

$$\frac{\bar{E}_{w_1}}{\bar{E}_{w_2}} = \frac{q_1 \bar{E}_{z_1} + \bar{T}_1}{q_2 \bar{E}_{z_2} + \bar{T}_2}. \quad (28)$$

Eine allgemeine Ermittlung von \bar{E}_{w_1} aus \bar{E}_{w_2} ist nicht möglich, auch nicht bei äquivalenten Schichten, die von der gleichen Übersicht bedeckt sind ($q_1 = q_2$ und $\bar{T}_1 = \bar{T}_2$).

Anders liegen die Verhältnisse in dem Spezialfall des „Elektronengleichgewichtes“. Der Ionisationsraum ist umgeben von einem luftäquivalenten Material, dessen Dicke größer ist als die Reichweite. Das Objekt ist von einem Mantel aus dem gleichen Stoff umhüllt. Der Verlust an Elektronenenergie E_v wird gerade kompensiert durch die Energieabgabe T der von außen zuströmenden Elektronen. Die wirksamen Elektronenenergien sind gleich den erzeugten. Die Ermittlung von \bar{E}_{w_1} erfolgt nach Gl. (8) aus der Ionisationsmessung, die in Röntgeneinheiten nach der internationalen Definition angegeben wird.

3. Berechnung der wirksamen Energien für Schichten

Mit dem früher mitgeteilten Berechnungsverfahren lassen sich alle möglichen Fälle von Schichten durch eine einheitliche Formel darstellen mit Einschluß des praktisch wichtigen Falles, daß der Ionisationsraum von festen „luftäquivalenten“ Wänden umgeben ist. Man geht aus von der in Fig. 3 gezeichneten Anordnung:

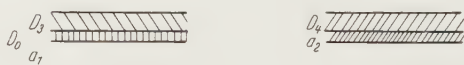


Fig. 3. Berechnung der wirksamen Energie in schichtenförmigen Körpern [vgl. Gl. (29)]

Die Luft-Meßschicht (1) ist bedeckt mit einer Schicht (o) aus „luftwertigem“ Material, darüber liegt eine Schicht eines beliebigen Stoffes (3). Die Objektschicht (2) ist überlagert von einer Schicht aus einem beliebigen Stoff (4). Die wirksamen Energien in der Luft \bar{E}_{w_1} und in dem Objekt \bar{E}_{w_2} sind durch die Beziehung verknüpft

$$\frac{\bar{E}_{w_1}}{\bar{E}_{w_2}} = \frac{K_1^{*'}}{K_2^{*'}} \left\{ \frac{c_0 + c_1 + c_2 K_3^{*'} / K_1^{*'}}{c_3 + c_4 K_4^{*'} / K_2^{*'}} \right\}. \quad (29)$$

Dabei ist $K_1^{*'} = K_1^* / q_1 \dots$

Die Konstanten haben folgende Bedeutung: c_0 Beitrag der in der Wand des Ionisationsraumes erzeugten Elektronen, c_2 und c_4 Beiträge

der aus den Übersichten (3) und (4) kommenden Elektronen. c_1 und c_2 ist der in der Luft bzw. im Objekt verbleibende Teil der dort erzeugten Elektronenenergie. Wird die Gl. (29) für Photoelektronen angeschrieben, so ist $K^* = \tau$ zu setzen. Treten gleichzeitig auch Compton-Elektronen auf, so ist auf der rechten Seite der Gl. (29) ein zweiter, analoger Term anzufügen mit dem Faktor $K^* = \sigma_A$. Sinngemäß ist bei Paarelektronen zu verfahren. Berechnungsformeln für die Konstanten sind in Tabelle 3 enthalten. Zur Vereinfachung wurde mit R proportional E gerechnet; eine Erweiterung auf die allgemeine Form des Reichweitengesetzes ist leicht möglich.

Befindet sich über der „wandlosen“ Luftschicht (1) eine Übersicht aus „luftwertigem“ Material mit der Dicke D_3 und über der Objektschicht (2) eine Übersicht aus dem gleichen Stoff wie die des Objektes mit der Dicke D_4 , so ist in Gl. (29) und Tabelle 3 zu schreiben

$$c_0 = 0, \quad D_0 = 0, \quad D_2 = D_4, \quad k_3^{*'} = k_1^{*'}, \quad k_4^{*'} = k_2^{*'} \quad (30)$$

Der Fall des Elektronengleichgewichtes ergibt sich hieraus für $D_3 \geq R_3$ und $D_4 \geq R_4$.

In dem dosimetrisch besonders wichtigen Fall, daß die Luftschicht und die Objektschicht von der gleichen Übersicht D_2 bedeckt sind, welche aus dem gleichen Stoff besteht wie das Objekt, ergeben sich folgende Vereinfachungen

$$D_3 = D_2 = D_4 \quad K_3^{*'} = K_2^{*'} \quad K_4^{*'} = K_2^{*'} \quad (31)$$

Im nächsten Abschnitt wird hierauf näher eingegangen werden.

Die Berechnung wurde für Luft als Meßschicht durchgeführt, weil die Ionisationsmessung besonders häufig Anwendung findet. Sie gelten aber für jede beliebige Schicht von bekannter chemischer Zusammensetzung, unabhängig vom Aggregatzustand. Über Messungen an dünnen Leuchtstoffolien zur Prüfung der Formeln wird in der folgenden Arbeit von R. GLOCKER und D. MESSNER berichtet.

4. Schlußfolgerungen für die Röntgenstrahlendosimetrie

In den Empfehlungen der Internationalen Kommission für radiologische Einheiten⁹ sind zwei verschiedene Dosisbegriffe und zwei verschiedene Dosiseinheiten aufgeführt. Die „absorbierte Dosis“ bedeutet die Energie, die örtlich in 1 g eines Stoffes wirksam wird*. Sie ist identisch mit der in dieser Arbeit gebrauchten Bezeichnung „wirksame Energie“. Die Dosiseinheit ist hierfür das rad

$$1 \text{ rad} = 100 \text{ erg/g.} \quad (32)$$

* „Retained by matter and made locally available at the place of interest.“

⁹ Handbook 61 des Nat. Bur. of Standards Washington 1956.

Tabelle 3

Dicke der Luft- schicht a_1 und der Objektschicht a_2	Dicke der Übersichten *	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4
$a_1 < R_1$ $a_2 < R_2$	D_0, D_3, D_4 $(b_1 + D'_0 + D_3) < R_3$ $(b_2 + D_4) < R_4$ $D_3 < R_3$ $D_4 < R_4$	$\frac{D_0}{R_0}$	$\frac{a_1}{2R_1}$	$\frac{D_3}{R_3}$	$\frac{a_2}{2R_2}$	$\frac{D_4}{R_4}$
$a_1 > R_1$ $a_2 > R_2$	$D_3 < R_3$ $D_4 < R_4$ $(b_1 + D'_0 + D_3) > R_3$ $(b_2 + D_4) > R_4$	$\frac{R_1 D_0}{a_1 R_0} \left(1 - \frac{D_0}{2R_0}\right)$	$\frac{R_1}{1 - 2a_1}$	$\frac{R_1 D_3}{a_1 R_3} \left(1 - \frac{D_3}{2R_3} + \frac{D_0}{R_0}\right)$	$\frac{R_2}{1 - 2a_2}$	$\frac{R_2 D_4}{a_2 R_4} \left(1 - \frac{D_4}{2R_4}\right)$
$a_1 < R_1$ $a_2 < R_2$	$D_0 < R_0$ $D_3 > R_3$ $D_4 > R_4$	$\frac{D_0}{R_0}$	$\frac{a_1}{2R_1}$	$1 - \frac{D_0}{R_0} - \frac{a_1}{2R_1}$	$\frac{a_2}{2R_2}$	$1 - \frac{a_2}{2R_2}$
$a_1 > R_1$ $a_2 > R_2$	$D_0 < R_0$ $D_3 > R_3$ $D_4 > R_4$	$\frac{R_1 D_0}{a_1 R_0} \left(1 - \frac{D_0}{2R_0}\right)$	$\frac{R_1}{1 - 2a_1}$	$\frac{R_1}{2a_1} - \frac{R_1 D_0}{a_1 R_0} \left(1 - \frac{D_0}{R_0}\right)$	$\frac{R_2}{1 - 2a_2}$	$\frac{R_2}{2a_2}$

$$* b_1 = \frac{a_1 R_0}{R_1} \quad b_2 = \frac{a_2 R_4}{R_2} \quad D'_0 = \frac{R_3 D_0}{R_0}$$

Im Hinblick auf die historische Entwicklung wird ferner die „Expositions-dosis“* aufgeführt; diese beruht auf der Luftionisation und wird in Röntgeneinheiten gemäß der im zweiten Abschnitt gegebenen Definition ausgedrückt. Die Bedingung der vollen Erfassung der Korpuskularemission, z. B. durch den Zustand des Elektronengleichgewichtes, hat zur Folge, daß die Zahl der gemessenen Röntgen sofort die in 1 g Luft wirksame Energie gemäß Gl. (4) liefert. Diese ist identisch mit der in 1 g Luft wirksamen Energie. Die „Expositions-dosis“ ist zwar nicht als Energiegröße definiert; sie ist aber ein indirektes Maß für die „absorbierte Dosis“ in der Luft ($1 \text{ r} = 0,88 \text{ rad}$).

Nach dem Vorschlag der Vornorm DIN 6809 soll der Anwendungsbereich der Röntgeneinheit dadurch erweitert werden, daß die Bedingung der vollen Erfassung der Korpuskularemission in Wegfall kommt. Jede Luftionisationsmessung würde dann in Röntgeneinheiten ausgedrückt werden können. Die in 1 g Luft wirksame Energie \bar{E}_w ergibt sich nach Gl. (2) aus dem gemessenen** Ladungstransport Q .

Es erhebt sich nun die grundsätzliche Frage, ob immer aus einer Ionisationsmessung in Luft die wirksame Energie \bar{E}_{w_1} in 1 g eines Vergleichsstoffes (Objekt), der an die Stelle des Lufttraumes gebracht wird, bestimmt werden kann. Dies wäre dann zutreffend, wenn stets die Beziehung zwischen \bar{E}_{w_1} (Luft) und \bar{E}_{w_2} (Objekt) nur allgemein angebbare physikalische Koeffizienten enthält; von den speziellen Meßbedingungen abhängige Größen wie D/R , a/R usw. dürfen darin nicht vorkommen.

Für schichtenförmige Körper sind alle möglichen Fälle, in denen eine solche Beziehung vorhanden ist, in Tabelle 4 zusammengestellt. Die allgemeine Form des Reichweitengesetzes wurde zugrunde gelegt. Geht man über zu beliebig geformten Körpern, so wird die Zahl der Fälle einer dosimetrischen Übertragbarkeit der Ionisationsmessung eher kleiner als größer, so daß die Beschränkung auf schichtenförmige Körper die optimalen Verhältnisse liefert. Zur Vereinfachung wurde der Ionisationsraum als wandlos vorausgesetzt. Es wurde ferner angenommen, daß die Dicken der Luftmeßschicht und der Objektschicht beide größer oder beide kleiner sind als die Reichweiten. Trifft dies nicht zu, so läßt sich erst recht nicht eine allgemeine angebbare Beziehung aufstellen.

In Tabelle 4 sind die Fälle (Fig. 4.3) umrandet, in denen die Ionisation in Röntgeneinheiten nach der internationalen Definition

* Für die Namen „absorbed dose“ und „exposure dose“ werden in der Vornorm DIN 6809 die deutschen Worte „Energiedosis“ und „Bestrahlungsdosis“ vorgeschlagen.

** Wie eine Absolutbestimmung von Q durch eine Eichung mit Röntgenstrahlen umgangen werden kann, wird im letzten Abschnitt besprochen.

Tabelle 4

Fig.	Dicke der Luftschicht und der Gewebeschicht	Dicke der Übersichten	Meßanordnung	$\bar{E}_{w_1}/\bar{E}_{w_2}$ allgemein	$\bar{E}_{w_1}/\bar{E}_{w_2}$ für äquivalente Schichten
4.1	$a_1 < R_1$ $a_2 < R_2$	—	keine Übersicht	—	K'_1/K'_2
4.1	$a_1 > R_1$ $a_2 > R_2$	—	keine Übersicht	—	K'_1/K'_2
4.3	$a_1 < R_1$ $a_2 < R_2$	$(b_1 + D_0) < R_0$ $(b_2 + D_2) < R_2$	die eine Übersicht aus Luftwändematerial, die andere aus Gewebe	—	K'_1/K'_2 ***
4.3	$a_1 > R_1$ $a_2 > R_2$	$D_0 < R_0$ $D_2 < R_2$	desgl.	—	K'_1/K'_2 ***
4.3	$a_1 < R_1$ $a_2 < R_2$	$D_0 > R_0$ $D_2 > R_2$	„	K'_1/K'_2	K'_1/K'_2
4.3	$a_1 > R_1$ $a_2 > R_2$	$D_0 > R_0$ $D_2 > R_2$	„	K'_1/K'_2	K'_1/K'_2
4.4	$a_1 < R_1$ $a_2 < R_2$	$D_z < R_z$ $(b_1 + D_2) < R_z$ $(b_2 + D_2) < R_z$	Elektronenemission nur aus der Übersicht D_z	p^{**}	p
4.4	$a_1 > R_1$ $a_2 > R_2$	$D_z < R_z$	desgl.	—	p
4.4	$a_1 < R_1$ $a_2 < R_2$	$D_z > R_z$	„	p^{**}	p
4.4	$a_1 > R_1$ $a_2 > R_2$	$D_z > R_z$	„	—	p

ausgedrückt werden kann. Die gesuchte Energie im Objekt \bar{E}_{w_2} ergibt*** sich dann aus Gl. (8). Die gleiche Beziehung erhält man für die Vorstufe des Elektronengleichgewichtes $D_0 < R_0$ und $D_2 < R_2$, aber nur bei Erfüllung der zusätzlichen Bedingung, daß die Meß- und Objektschicht einerseits und die beiden Übersichten andererseits unter sich von äquivalenter Dicke sind, d. h.

$$\frac{a_1}{R_1} = \frac{a_2}{R_2} \quad \text{und} \quad \frac{D_0}{R_0} = \frac{D_2}{R_2}. \quad (33)$$

* Nur unter der zusätzlichen Bedingung, daß die Übersichten äquivalente Dicke haben, also $D_2/R_2 = D_0/R_0$.

** Wenn $a_1 \ll R_1$ und $a_2 \ll R_2$ ist.

*** Zahlenangaben von τ/q für die verschiedenen Gewebearten (Muskel, Knochen, Fett) finden sich im Handbook 62 I. c., Tabelle 1.

Wird die Ionisation z. B. in einer 4 mm dicken Luftschicht gemessen, so bezieht sich der hieraus ermittelte Wert von \bar{E}_{w_1} bei Knochengewebe auf eine 0,003 mm dicke Schicht. Bei Elektronengleichgewicht gibt es dagegen keine solche Zuordnung bestimmter Schichtdicken.

Die gleiche Beziehung wie bei Elektronengleichgewicht tritt auf, wenn die Ionisation ausschließlich von Sekundärelektronen herrührt, die in der Meß- bzw. Objektschicht entstehen (Fig. 4.1); dabei ist vorausgesetzt, daß die beiden Schichten äquivalente Dicke haben.

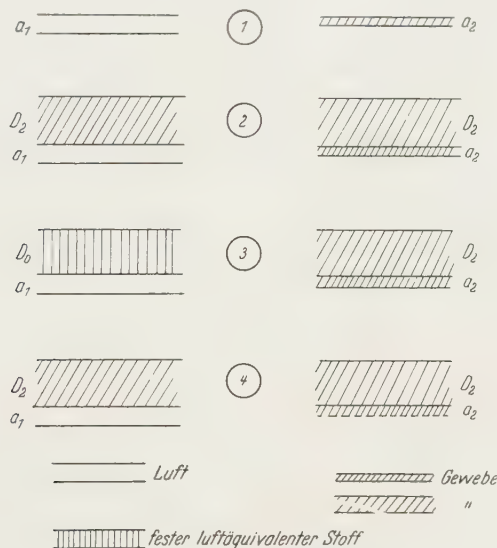


Fig. 4. Meßanordnungen der Tabelle 4

Der in Fig. 4.2 dargestellte Fall ist von besonderer praktischer Bedeutung. In einer Gewebeschicht a_2 , die von einer Gewebeschicht D_2 bedeckt ist, soll die absorbierte Dosis bestimmt werden aus einer Ionisationsmessung in einer Luftschicht a_1 , welche die Objektschicht a_2 ersetzt. Dieser Fall ist in Tabelle 4 nicht aufgeführt, da es keine allgemein angebbare Beziehung zwischen \bar{E}_{w_1} und \bar{E}_{w_2} gibt.

Wenn die Elektronenemission der Übersicht die einzige Ursache der Ionisation ist (Fig. 4.4), tritt in der Gleichung für \bar{E}_{w_1} und \bar{E}_{w_2} das Verhältnis der Massenbremsvermögen β auf. Die Einzelheiten wurden bereits im Anschluß an Tabelle 2 besprochen.

Aus der Tatsache, daß nicht immer zwischen \bar{E}_{w_1} und \bar{E}_{w_2} eine allgemein angebbare Beziehung existiert, folgt, daß bei der vorgeschlagenen Erweiterung der Definition der Röntgeneinheit eine Übertragbarkeit der Ionisationsmessung auf Gewebe nicht immer gewährleistet ist. Man kann unter Umständen die gemessene Ionisation in Röntgen

nach der neuen Definition angeben, aber nicht daraus irgendwelche Schlüsse auf die Größe der absorbierten Dosis im Gewebe ziehen. Im Gegensatz dazu liefert eine Ionisationsmessung in internationalen Röntgen immer die absorbierte Dosis im Gewebe; allerdings ist der Anwendungsbereich durch die Bedingung des Elektronengleichgewichtes beschränkt.

Als Begründung für die Notwendigkeit, die Definition der Röntgeneinheit zu erweitern, wird angeführt, daß eine Einheit fehle, um die bei ultraharten Röntgenstrahlen gemessene Tiefendosis auszudrücken. Die Messung der Ionisation mit einer dünnwandigen Kammer in einem Phantom z.B. aus Plexiglas liefert eine Kurve nach Art der Fig. 5,

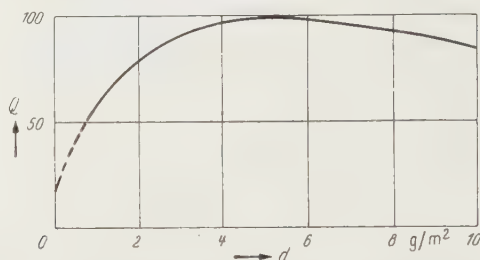


Fig. 5. Tiefendosiskurve bei ultraharten Röntgenstrahlen

wenn der Ladungstransport Q in Abhängigkeit von der Tiefe d aufgetragen wird. Eine Beschriftung der Ordinaten in Röntgeneinheiten nach der internationalen Definition ist unmöglich, da die Messung nicht die in der Meßschicht erzeugte Elektronenenergie erfaßt*. Ändert man die Definition der Röntgeneinheit in der vorgeschlagenen Weise, daß jeder von einer ionisierenden Strahlung in 0,001 293 g Luft bewirkte Ladungstransport von 1 el.stat. Einheit als 1 Röntgen bezeichnet wird, so können die Ordinaten der Fig. 5 in Röntgen bemessen werden.

Im Hinblick auf die weitreichenden, schon besprochenen Konsequenzen einer solchen Definitionsänderung, sollte man sich überlegen, ob die Schwierigkeit der Dosismessung von ultraharten Röntgenstrahlen nicht auf andere Weise überwunden werden kann. Wird eine dünnwandige Ionisationskammer unter den Bedingungen des Elektronengleichgewichtes in internationalen Röntgen geeicht und ein Ausschlag von 4 Skalenteilen für 1 Röntgen erhalten, so ist damit der Quotient Q/v in Gl. (2), der 1 el. stat. Einheit pro 1 cm³ (0° C, 760 mm Hg) entspricht,

* Im Maximum der Kurve der Fig. 5 und in tieferen Lagen ist annähernd Elektronengleichgewicht vorhanden. Exakt erfüllt ist diese Bedingung deshalb nicht, weil am Entstehungsort der Sekundärelektronen die Röntgenintensität etwas größer ist als im Ionisationsraum (Abnahme der Intensität mit dem Quadrat der Entfernung vom Brennfleck, Schwächung der Primärstrahlung im Phantommaterial).

bekannt. Er behält seinen Wert, auch wenn die Kammer nach der Eichung unter Bedingungen verwendet wird, bei denen kein Elektronengleichgewicht vorhanden ist. Stets gilt

$$\bar{E}_{w_1} = A \cdot 0,88 \text{ [rad]}. \quad (34)$$

Die gesuchte absorbierte Dosis \bar{E}_{w_2} in den verschiedenen Tiefen des Phantomes ist nach Tabelle 4 für $a_1 \ll R_1$ und $a_2 \ll R_2$

$$\bar{E}_{w_2} = \frac{\bar{E}_{w_1}}{p}. \quad (35)$$

Aus Gl. (34) folgt dann

$$\bar{E}_{w_2} = \frac{A}{p} \cdot 0,88 \text{ rad}. \quad (36)$$

Damit ist ein Ordinatenmaßstab für die Fig. 5 gewonnen. Die Ordinaten stellen die absorbierte Dosis in rad für verschiedene Tiefen des Phantomes dar. Ein Vergleich mit Dosismessungen in Röntgen nach der internationalen Definition, die im klassischen Röntgengebiet im Zustand des Elektronengleichgewichtes ausgeführt werden, ist ohne weiteres möglich; man hat nur die Anzahl Röntgen mit 0,88 zu multiplizieren, um die Angabe in rad zu erhalten.

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart

Röntgendosismessungen mittels dünner Leuchtfolien*

Von

R. GLOCKER und D. MESSNER

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 23. Juli 1958)

Herstellung von dünnen Kunststofffolien mit 1% Terphenyl — Messung der Fluoreszenzintensität als Maß der Dosis in Muskel- und Knochen-äquivalenten Schichtdicken von der Größenordnung der Reichweite der Sekundärelektronen — Vergleich der Meßergebnisse mit der Berechnung.

In der vorhergehenden Arbeit¹ wurde auf dem Weg der Rechnung gezeigt, welchen Einfluß der umgebende Stoff auf die in einer dünnen Schicht wirksame Röntgenenergie (absorbierte Dosis) ausübt, wenn die Schichtdicken von der Größenordnung der Reichweiten der Photo-, Compton- und Paarelektronen sind oder darunter liegen. Zur Vereinfachung wurden folgende Voraussetzungen gemacht: Die Energie der Röntgenstrahlen ist in dem ganzen betrachteten Bereich konstant, die Streuung der Röntgenstrahlen und die der ausgelösten Sekundärelektronen wird vernachlässigt und die Schichten werden als seitlich unendlich ausgedehnt angenommen. Zur Prüfung der Berechnungen wurden Messungen der Fluoreszenz-Intensität an dünnen Kunststofffolien durchgeführt, denen ein unter Röntgenbestrahlung fluoreszierender Stoff zugesetzt war. Auf diese Weise konnte die Forderung einer unendlich großen Breite der Meßschicht am ehesten erfüllt werden.

Bei organischen Lösungen, z.B. Benzol, genügen Zusätze eines fluoreszenzfähigen Stoffes in der Größe von 1%, um bei Röntgenbestrahlung gut meßbare Lichtintensitäten zu erhalten (KALLMANN und FÜRST)²; besonders günstig ist Terphenyl. Vergleicht man die Fluoreszenzintensitäten von Benzol und Chlorbenzol mit je 1% Terphenyl in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge der auftreffenden Röntgenstrahlen, so zeigt es sich, daß die Moleküle von Benzol bzw. Chlorbenzol die Absorption der Röntgenenergie bestimmen (BREITLING und GLOCKER)³. Die von den Molekülen des Lösungsmittels in Energie von

* Herrn Prof. Dr. B. RAJEWSKY zum 65. Geburtstag gewidmet.

¹ GLOCKER, R.: Z. Physik **152**, 521 (1958).

² KALLMANN, H., u. M. FÜRST: Nucleonics **8**, 32 (1952).

³ BREITLING, G., u. R. GLOCKER: Naturwiss. **39**, 84 (1952). — BREITLING, G.: Z. angew. Phys. **4**, 401 (1952).

Sekundärelektronen umgesetzte Röntgenenergie wird an die Terphenylmoleküle weitergegeben und von diesen als Licht ausgestrahlt⁴. Durch Mischen von Benzol und Chlorbenzol in bestimmten, angebbaren Konzentrationsverhältnissen lassen sich Lösungen herstellen, die sich z.B. wie Luft oder Wasser verhalten.

Ausgehend von den Arbeiten von SCHORR⁵⁻⁸ wurden in USA. plastische Leuchtstoffe entwickelt; geringe Mengen von Anthrazen, Terphenyl usw. wurden hochpolymeren Stoffen wie z.B. Polystyrol zugesetzt, wobei sich bemerkenswert große Lichtausbeuten ergaben. Über die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten von der Wellenlänge der erregenden Röntgenstrahlen liegen noch keine Untersuchungen vor. Es wurden nun Folien aus hochpolymeren organischen Stoffen mit verschiedener chemischer Zusammensetzung, jeweils unter Zugabe von 1% Terphenyl als Fluoreszenz-Indikator, durch Ausgießen erwärmter Lösungen auf vorgewärmte Glasplatten hergestellt*. Als Lösungsmittel sind geeignet Benzol für Polystyrol, Essigester für Plexiglas, Tetrahydrofuran für Polyvinylchlorid. Auf diese Weise konnten klare Folien von 10–100 μ Dicke gewonnen werden⁹. Erfolgt die Erstarrung bei Zimmertemperatur, so scheidet sich aus der anfangs klaren Schicht Terphenyl in kristalliner Form aus.

Folienstückchen von 4 mm Durchmesser wurden auf durchbohrte Aluminiumscheibchen aufgeklebt und diese auf einen Plexiglasstab von 4 \times 4 mm² aufgelegt, dessen anderes Ende optischen Kontakt mit der Photokathode eines Sekundärelektronenvervielfachers hatte. Dieser Lichtleiter war von einem Aluminiumrohr umgeben, dessen Innenwand nur von den Kanten des Plexiglasstabes berührt wurde, so daß die Fortpflanzung des Lichtes durch Totalreflexion an der Luftzwischen-schicht erfolgte. Das auftreffende Röntgenstrahlenbündel wurde durch zwei Lochblenden von 2 bzw. 1,5 mm Durchmesser, deren gegenseitiger Abstand 33 mm betrug, so eingeengt, daß der bestrahlte Bereich der Folien nur 7 mm² betrug. Das auf der Röhrenseite mit schwarzem

* Für Überlassung der Ausgangsstoffe und für wertvolle Ratschläge haben wir folgenden Firmen zu danken: Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen (Hauptlaboratorium), Farbwerke Hoechst (Werk Gendorf), Kalle u. Co., Wiesbaden-Biebrich, Röhm u. Haas, Darmstadt.

⁴ Eine solche Energieübertragung wurde erstmals bei strahlenchemischen Reaktionen (wäßrige Lösungen von H₂O₂) von R. GLOCKER und O. RISSE [Z. Physik **48**, 845 (1928)] beobachtet.

⁵ SCHORR, M. G., u. F. G. TORNEY: Phys. Rev. **80**, 474 (1950).

⁶ SCHORR, M. G., u. E. C. FARMER: Phys. Rev. **81**, 891 (1951).

⁷ Vgl. ferner: W. L. BUCK u. R. K. SWANK: Phys. Rev. **91**, 927 (1953).

⁸ HAYES, F. N.: Nucleonics **12**, 27 (1954).

⁹ Wenn von W. S. KOSKI [Phys. Rev. **28**, 230 (1951)] Plexiglas wegen schlechter Lichtausbeute als ungeeignet für Herstellung eines plastischen Leuchtstoffes bezeichnet wird, so gilt dies offenbar nur für den dort benutzten Zusatz von Anthrazen.

Cellophan verschlossene Blendenrohr bildete gleichzeitig den luftdichten Abschluß der Leuchtstoffolien. Der Ausgangsstrom des Sekundärelektronenvervielfachers wurde elektrometrisch durch den Spannungsabfall an einem $10^{10} \Omega$ Widerstand gemessen. Zur Empfindlichkeitskontrolle der Meßanordnung diente die Beta-Strahlung eines Sr^{90} -Präparates.

Zunächst wurde unter den Bedingungen des Elektronengleichgewichtes — die aus dem gleichen * Stoff wie die Meßschicht bestehende Über- und Unterschicht war dicker als die maximale Reichweite der Sekundärelektronen — die Abhängigkeit der Fluoreszenz-Intensität von der Wellenlänge der Röntgenstrahlen ermittelt, bezogen auf den Ionisationsstrom einer in Röntgeneinheiten geeichten Kleinkammer. In Analogie zu den oben erwähnten Ergebnissen an Lösungen erwies sich die Fluoreszenzintensität F als proportional zu der in dem hochpolymeren Stoff erzeugten Energie von Photo- und Compton-Elektronen.

$$F = \text{const. } E_0 \frac{\tau + \sigma_A}{\varrho} . \quad (1)$$

(E_0 auftreffende Röntgenenergie pro Sekunde; τ Photoabsorptionskoeffizient; ϱ Dichte; σ_A Anteil der Rückstoßelektronenenergie am Compton-Streukoeffizienten.)

Diese Größen lassen sich aus der bekannten chemischen Zusammensetzung des hochpolymeren Stoffes für jede Röntgenwellenlänge berechnen. Wie bei den früheren Untersuchungen von BREITLING und GLOCKER an luftäquivalenten Mischungen von festen fluoreszierenden Stoffen (Chloranthrazen und Anthrazen) sowie an Lösungen, bestehend aus einem nicht fluoreszierenden Lösungsmittel und einem gelösten fluoreszenzfähigen Stoff (z.B. Terphenyl in Benzol) ergibt sich, daß die Fluoreszenzintensität ein relatives Maß für die wirksame Energie (absorbierte Dosis) ist. Bei einem Vergleich der Lichtintensitäten zweier hochpolymerer Stoffe mit gleichem Leuchtstoffzusatz sind folgende Punkte zu beachten:

Die gemessene Fluoreszenzintensität kann in doppelter Hinsicht von dem Molekülbau des Grundstoffes, in den die Licht emittierenden Moleküle eingelagert sind, abhängen: Die absolute Fluoreszenzausbeute kann verschieden sein und das Spektrum kann sich verschieben. Für beide Vorgänge fanden sich Beispiele im Rahmen dieser Untersuchungen.

Das Fluoreszenzspektrum von reinem Terphenyl und von verschiedenen Kunststoffolien mit 1% Terphenyl bei Erregung durch UV-Licht sind in Fig. 1 dargestellt **. Durch Einbetten in einen hochpoly-

* Abgesehen von dem nur in der Meßschicht enthaltenen Terphenyl.

** Herrn Professor Dr. TH. FÖRSTER (Laboratorium für Physikalische Chemie der T. H. Stuttgart) danken wir bestens für die Benützung seines Fluoreszenz-Spektralphotometers.

meren Stoff wird eine Verschiebung des Fluoreszenzspektrums nach der kurzwelligen Seite bewirkt¹⁰; dieser Effekt ist bei Polyvinylchlorid am stärksten ausgeprägt. Das nicht eingezeichnete Spektrum von Plexiglas mit 1% Terphenyl zeigt praktisch denselben Verlauf wie das des Polystyrols. Im oberen Teil der Fig. 1 ist die Empfindlichkeitskurve des benutzten Sekundärelektronenvervielfachers* gezeichnet. Die Fluoreszenzbande des Terphenyls in Polyvinylchlorid als Grundstoff

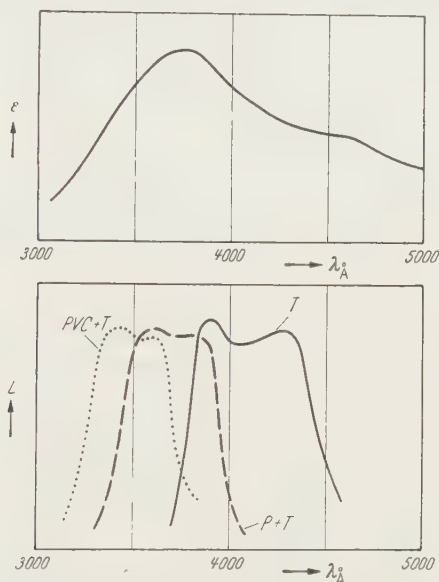


Fig. 1. Empfindlichkeitskurve des Sekundärelektronenvervielfachers und Lage der Fluoreszenzspektren der verschiedenen Stoffe. T Terphenyl, P + T Polystyrol mit 1% Terphenyl, PVC + T Polyvinylchlorid mit 1% Terphenyl

kommt auf den abfallenden Ast der Empfindlichkeit zu liegen. Damit wird die Beobachtung verständlich, daß die Fluoreszenz-Intensität von Polyvinylchlorid + Terphenyl, bezogen auf gleiche wirksame Röntgenenergie, um 20% kleiner gemessen wird als die von Plexiglas + Terphenyl. Die Über- und Unterschichten waren so dick, daß Elektronengleichgewicht vorhanden war. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die Lichtabsorption in den Folien verschiedener Zusammensetzung vernachlässigbar klein war. Eine Verschiedenheit der absoluten Lichtausbeute liegt vor bei einem Vergleich von Plexiglas mit Polystyrol, je mit 1% Terphenyl. Die beiden Fluoreszenzspektren haben

* Type VpG von Dr. Maurer Neuffen (Kr. Nürtingen).

¹⁰ Die Beobachtung von F.B. HARRISON u. G.T. REYNOLDS [Phys. Rev. 79, 732 (1950), daß terphenylhaltige Lösungen von Benzol, Toluol und Xylol dasselbe Fluoreszenzspektrum liefern, darf nicht verallgemeinert werden, da die drei Lösungsmittel chemisch sehr ähnlich sind.

praktisch die gleiche Lage. Bezogen auf gleiche wirksame Röntgenenergie ist aber die Lichtintensität der Kombination Polystyrol mehr als doppelt so groß als die der Kombination Plexiglas, auch wenn die Eigenfluoreszenz des Polystyrols, die bei Plexiglas nicht auftritt, in Abzug gebracht wird. Für die Röntgendosimetrie ist eine Gegenüberstellung von Plexiglas und Polyvinylchlorid von besonderer Bedeutung. Einer Mischung oder chemischen Verbindung, die c_1 Gewichtsprozent der Atome mit der Atomnummer $Z_1 \dots$ enthält, kann zur Berechnung ihres Photoabsorptionskoeffizienten eine effektive Atomnummer zugeordnet werden:

$$Z_{\text{eff}}^3 = \frac{c_1 Z_1^3}{100} + \frac{c_2 Z_2^3}{100} + \frac{c_3 Z_3^3}{100} + \dots \quad (2)$$

Für Plexiglas $(C_5O_2H_8)_n$ ist $Z_{\text{eff}} = 6,7$, also nahezu gleich $Z_{\text{eff}} = 7,4$ von Muskelgewebe¹¹, während Polyvinylchlorid $(C_2H_3Cl)_n$ mit $Z_{\text{eff}} = 14,2$ dem Durchschnittswert $Z_{\text{eff}} = 13,8$ von Knochengewebe entspricht; Polystyrol $(C_8H_8)_n$ $Z_{\text{eff}} = 5,8$ und Polyäthylen $(C_2H_4)_n$ $Z_{\text{eff}} = 5,7$ sind repräsentativ für Fett $Z_{\text{eff}} = 5,9$.

Für die Messungen wurde eine gefilterte Bremsstrahlung (130 kV, GesamtfILTER 0,6 mm Kupfer, Halbwertschicht 0,55 mm Kupfer, effektive Wellenlänge 0,20 kX) benutzt. Bei dieser Strahlung ist in Wasser der Energieanteil der Photo- und der Compton-Elektronen ungefähr gleich groß. Die Reichweite der Photoelektronen beträgt in Wasser 60 μ . Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Emission der Photoelektronen unter einem Winkel¹² 53° gegenüber der Primärstrahlrichtung erfolgt, ist der größte in Wasser zurückgelegte Weg $R = 36 \mu$. Bei der Auswahl der Röntgenstrahlenqualität sind zwei einander widerstreitende Gesichtspunkte zu beachten. Sehr langwellige Strahlen sind ungeeignet, weil es technisch nicht möglich ist, Folien-dicken kleiner als die Reichweite herzustellen. Je kurzwelliger aber die Strahlung wird, desto mehr tritt der Anteil der Photoelektronen hinter dem der Compton-Elektronen zurück; der zu beobachtende Effekt prägt sich weniger stark aus, da für die viel kleineren Reichweiten* der Compton-Elektronen stets Elektronengleichgewicht vorhanden ist.

Bei der ersten Versuchsreihe bestanden die Meßschichten aus Plexiglas mit 1 % Terphenyl mit zwei verschiedenen Dicken, $a = R/3$ und $a = R$. Darüber und darunter befand sich je eine Plexiglasschicht $D > R$,

* Maximale Reichweite 3,5 μ , mittlere 1,0 μ . (D. E. Lea Actions of Radiations on Living Cells Univ. Press Cambridge 1946, S. 12 bzw. 24).

¹¹ JOHNS, H. E.: The Physics of Radiation Therapy, S. 141. Springfield 1953 Ch. C. Thomas.

¹² DAVISSON, C. M., u. R. D. EVANS: Rev. Mod. Phys. **24**, 79 (1952).

um den Zustand des Elektronengleichgewichtes zu schaffen. Die Messungen bestätigten die Erwartung, daß die in 1 g Plexiglas wirksame Energie \bar{E}_{w_1} bei der dünnen und bei der dicken Schicht gleich groß ist. Nennenswerte Verluste durch Streuung der Elektronen und Eigenabsorption des Fluoreszenzlichtes sind demnach nicht vorhanden.

Dann wurde Stoffart und Dicke der Über- und Unterschichten variiert*, zuerst Plexiglasfolien, dann Polyvinylchloridfolien je mit

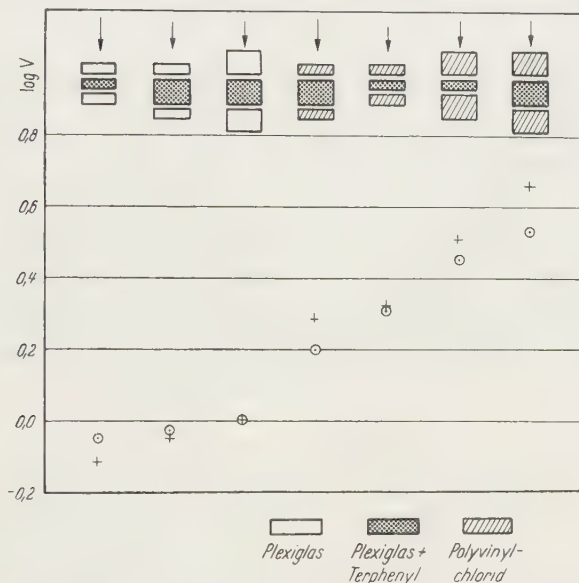


Fig. 2. Fluoreszenzintensität von Plexiglasfolien mit 1% Terphenyl bei Variation der Dicke und der Art der Übersicht, bezogen auf die Fluoreszenzintensität bei Elektronengleichgewicht

den beiden Dicken $D=R/3$ und $D=R$. Die Fluoreszenzintensität wurde immer auf den Wert bei Elektronengleichgewicht bezogen. Dieser Quotient V ist im logarithmischen Maßstab in Fig. 2 eingetragen (Kreise).

Zur Berechnung der in 1 g Plexiglas wirksamen Energie \bar{E}_{w_1} geht man aus von Gl. (29) der vorhergehenden Arbeit. Im Zähler und Nenner ist in entsprechender Weise σ_A hinzuzufügen. Man erhält

$$V = \frac{\bar{E}_{w_1}}{(\bar{E}_{w_1})_{\text{Glgew}}} = \frac{\tau'_1 [c_1 + c_2 \tau'_2 / \tau'_1] + \sigma'_{A_1}}{\tau'_1 + \sigma'_{A_1}}. \quad (3)$$

Dabei bedeuten $\tau' = \tau/\rho$ (Massen-Absorptionskoeffizient); $\sigma'_A = \sigma_A/\rho$ (Massen-Compton-Rückstoßkoeffizient).

Besteht die Übersicht nicht aus Polyvinylchlorid (2), sondern aus Plexiglas, so ist in Gl. (3) τ'_2 zu schreiben. Die Konstanten c_1

* Siehe die schematische Darstellung im oberen Teil der Fig. 2.

und c_2 sind nach den in Tabelle 3 der vorhergehenden Arbeit angegebenen Formeln zu berechnen.

Für die Ermittlung von τ/ρ wurde von den VICTOREENSchen μ/ρ -Werten σ nach der Klein-Nishina-Formel abgezogen; die Berücksichtigung der kohärenten Streuung¹³ bringt nur unwesentliche Änderungen, da es sich in Gl. (3) um eine Verhältnisbildung handelt. Zur Kontrolle wurden die theoretischen τ/ρ -Werte von WHITE¹⁴ herangezogen. Der Unterschied hinsichtlich V beträgt maximal 5%. In die Fig. 2 wurde das Mittel aus beiden Berechnungsarten eingetragen (Kreuze). Die theoretischen und experimentellen Werte wurden für $V=1$ angeglichen. Der Einfluß der Elektronenemission der Umgebung auf die in 1 g der Meßschicht wirksame Energie ist sehr stark ausgeprägt; V ändert sich im Verhältnis 1:5. Die Rechnung gibt in großen Zügen die Versuchsergebnisse richtig wieder, insbesondere den Richtungssinn bei einer Änderung der Meßanordnung.

Eine zweite Reihe, bei der die Fluoreszenzintensität von Polyvinylchloridfolien mit 1% Terphenyl gemessen wurde, wenn die umgebenden Schichten wechselweise aus dem gleichen Stoff (ohne Terphenyl) bzw. aus Plexiglas bestanden, lieferte analoge Ergebnisse. Insgesamt wurden 14 verschiedene Anordnungen durchgemessen und die Rechenergebnisse bestätigt.

Der Modellfall der Dosimetrie, daß ein Körper umgeben ist von einem Stoff mit größerer oder kleinerer Elektronenemission, war der Gegenstand der dritten Reihe. Verglichen wurde die Fluoreszenzintensität einer Schicht Plexiglas + Terphenyl mit einer Schicht Polyvinylchlorid + Terphenyl; dieses Verhältnis ist als $\bar{E}_{w_1}/\bar{E}_{w_2}$ in Tabelle 1 nach dem Versuch und nach der Rechnung angegeben. Geändert wurde die Dicke der Meßschichten und die Dicke sowie die Stoffart

Tabelle 1

Über- und Unterschicht	Meßschicht (1) Plgl + Tp	Objektschicht (2) PVC + Tp	$\frac{\bar{E}_{w_1}}{\bar{E}_{w_2}}$ gemessen	$\frac{\bar{E}_{w_1}}{\bar{E}_{w_2}}$ berechnet
Dicke in μ	Dicke in μ	Dicke in μ		
10 PVC	13	11	0,76	0,78
10 PVC	30	32	0,57	0,52
40 PVC	13	11	0,76	0,92
40 PVC	30	32	0,55	0,64
40 PVC	69	57	0,47	0,44
45 Plgl 40 PVC	30	32	0,20 = 0,20 (Elektronengleichgewicht)	

PVC = Polyvinylchlorid; Plgl = Plexiglas; Tp = Terphenyl.

¹³ Vgl. GLOCKER, R., u. D. MESSNER: Z. Physik **149**, 480 (1957).

¹⁴ Nat. Bureau of Standards Washington Circular 583. 1957.

der Über- und Unterschichten. Wegen der oben erwähnten Verschiedenheit der Lichtausbeute von Terphenyl in den beiden Grundstoffen wurden die experimentellen und theoretischen Werte für Elektronengleichgewicht gleichgesetzt. Die Dicke der Meßschichten liegen zwischen $a=R/3$ und $a=2R$. Der Quotient $\bar{E}_{w_1}/\bar{E}_{w_2}$ ändert sich je nach der Meßanordnung im Verhältnis 1:4.

Denkt man sich die Plexiglasschicht mit Terphenyl ersetzt durch eine Luftschicht gleicher Masse*, eingelagert in Knochensubstanz, so kann man folgende Frage stellen: wie groß ist in einer Knochenschicht, welche die Luftschicht ersetzt, die wirksame Energie \bar{E}_{w_1} , wenn eine bestimmte Ionisation und damit eine bestimmte Größe von \bar{E}_{w_2} gemessen wird? In Übereinstimmung mit der früheren Rechnung gibt es keine allgemein angebbare Beziehung; eine solche ist nur dann vorhanden, wenn Elektronengleichgewicht vorliegt oder wenn (vgl. Tabelle 4) der vorhergehenden Arbeit) die Ionisation ausschließlich durch die Elektronenemission der Umgebung bedingt ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir bestens für die Unterstützung der Arbeit.

* 11 μ Plexiglas ($a=R/3$) entspricht 10 mm Luft.

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität München

Über die Exponentialnäherung beim Teilchenzerfall

Von

G. HÖHLER

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 21. Juli 1958)

Die zur exponentiellen Zeitabhängigkeit führende Näherung wird an einem einfachen Modell des Zweiteilchen-Zerfalls untersucht. Dabei gehen wir zunächst von der Weißkopf-Wignerschen Methode aus und dann von der exakten Lösung des Anfangswertproblems nach der Heitlerschen Dämpfungstheorie. Das Exponentialgesetz folgt als Residuum eines Pols in der analytischen Fortsetzung des Erwartungswerts der Resolvente. Für das asymptotische Verhalten bei großen Zeiten ist der Verzweigungspunkt am Anfang des Streckenspektrums maßgebend, er führt im allgemeinen zu einem Potenzgesetz. Beim Zerfall mit schwacher Wechselwirkung sind meßbare Effekte nicht zu erwarten. Abweichungen bei stärkerer Wechselwirkung hängen von der genaueren Form der Kopplung ab. Ihre Diskussion erfordert weitere Untersuchungen über den Begriff des kurzlebigen instabilen Teilchens.

Einleitung

Während beim Aufbau der Quantenmechanik und bei manchen speziellen Problemen die Eigenzustände des Hamilton-Operators die entscheidende Rolle spielen, treten in anderen Fällen die physikalisch plausiblen, mathematisch aber nur mit Mühe definierbaren „zerfallenden“ Zustände in den Vordergrund. Um diesen Begriff zunächst an einem Beispiel zu erläutern, betrachten wir ein H -Atom in Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld. Man erhält zerfallende Zustände, wenn man die zeitliche Entwicklung von Anfangszuständen verfolgt, die durch einen diskreten angeregten Eigenzustand des H -Atoms und das Vakuum des Strahlungsfeldes gegeben sind. Diese Anfangszustände zeichnen sich willkürlichen anderen gegenüber dadurch aus, daß ihre zeitliche Weiterentwicklung beinahe stationär vor sich geht. Sie klingen (in der zuständigen Zeitskala) nur langsam ab.

Von den zahlreichen anderen Beispielen für das Auftreten zerfallender Zustände seien hier noch genannt: der Zerfall instabiler Elementarteilchen (Mesonen, Hyperonen, Neutron), der Zerfall angeregter Vielteilchensysteme durch Teilchenemission (Auger-Effekt, Atomkerne, Prädissoziation) — näherungsweise genügt die vereinfachte Behandlung mit dem Tunneleffekt (Gamow-Modell des α -Zerfalls) — der Zerfall in starken elektrischen Feldern (Feldemission, Präionisation, Berechnung der „Termverschiebung“ beim Stark-Effekt), der Zerfall durch

Reaktionen zwischen den Teilchen des Systems (mesische Atome und Moleküle, Positronium).

Mathematisch hängt die Existenz der zerfallenden Zustände im allgemeinen damit zusammen, daß es einen („ungestörten“) Anteil des Hamilton-Operators gibt, bei dem ein diskreter Eigenwert im Streckenspektrum liegt. Der zugehörige Eigenzustand ist stationär. Geht man nun zum vollen Hamilton-Operator über, so ändert sich das Spektrum wesentlich: der diskrete Eigenwert ist verschwunden. Trotzdem ändern sich einige dynamische Eigenschaften des Systems nur wenig, wenn die Differenz gegenüber dem ungestörten Hamilton-Operator „klein“ ist. An die Stelle des stationären Zustandes tritt ein bestimmtes Wellenpaket aus uneigentlichen Eigenzuständen, das nur langsam abklingt: der zerfallende Zustand. Dieser Sachverhalt wird verständlich, wenn man bedenkt, daß für das dynamische Verhalten des Systems der Erwartungswert der Resolvente $(\lambda - H)^{-1}$ maßgebend ist (s. unten). Zu jedem diskreten Eigenwert E_i gehört ein Pol auf der reellen λ -Achse bei $\lambda = E_i$. Die zu dem zerfallenden Zustand führende kleine Störung verschiebt diesen Pol nur ein wenig in die komplexe Ebene.

Die experimentelle Anordnung zur Untersuchung der zerfallenden Zustände entspricht in vielen Fällen der Fragestellung eines Anfangswertproblems. Zur Zeit $t=0$ wurde der zerfallende Zustand erzeugt bzw. als noch nicht zerfallen festgestellt. Gesucht ist die Wahrscheinlichkeit $w(t)$ dafür, zur Zeit t den Anfangszustand noch vorzufinden. Es ist sehr bemerkenswert, daß sich für $w(t)$ trotz der verschiedenartigen Zerfallsmechanismen immer wieder ein Exponentialgesetz $w(t) = \exp(-\gamma t)$ ergeben hat. Diese Aussage ist aus meßtechnischen Gründen natürlich auf Zeiten beschränkt, die nicht zu weit von $t = 1/\gamma$ verschieden sind*.

Da das Exponentialgesetz keine exakte Lösung sein kann, weil der Hermitesche Hamilton-Operator nur reelle Eigenwerte hat, läuft seine theoretische Begründung darauf hinaus, daß man Bedingungen formuliert, unter denen es eine gute Näherung ist. WEISSKOPF und WIGNER¹ haben als erste für das Abklingen angeregter Atomzustände eine solche Untersuchung durchgeführt. Später haben HEITLER u. Mitarb.²⁻⁷ mit der „Dämpfungstheorie“ eine systematische Methode zur Lösung des Anfangswertproblems der Schrödinger-Gleichung entwickelt, die besonders

* Der K^0 -Zerfall nimmt wegen der Entartung des Anfangszustandes eine Sonderstellung ein.

¹ WEISSKOPF, V., u. E. WIGNER: Z. Physik **63**, 54 (1930); **65**, 18 (1930).

² HEITLER, W., u. S.T. MA: Proc. Roy. Irish Acad. **52**, 109 (1949).

³ ARNOUS, E., u. S. ZIENAU: Helv. phys. Acta **24**, 279 (1951).

⁴ ARNOUS, E., u. K. BLEULER: Helv. phys. Acta **25**, 581 (1952).

⁵ ARNOUS, E.: Helv. phys. Acta **25**, 631 (1952).

⁶ ARNOUS, E., u. W. HEITLER: Proc. Roy. Soc. Lond. A **220**, 290 (1953).

⁷ HEITLER, W.: Quantum Theory of Radiation. Oxford 1954.

auf Probleme zugeschnitten ist, bei denen zerfallende Zustände vorkommen. Sie wurde unter anderem von ZUMINO⁸ weitergeführt.

Wir betrachten im folgenden als typisches Beispiel ein einfaches Modell des Zweiteilchen-Zerfalls (1.). Die Gültigkeitsgrenzen des Exponentialgesetzes werden zunächst im Rahmen der Weißkopf-Wigner-Methode diskutiert. Dabei ergibt sich eine bisher wenig beachtete Gültigkeitsgrenze bei großen Zeiten. Die exakte Lösung des Anfangswertproblems (3.) kann so umgeformt werden, daß die Exponentialnäherung additiv abgetrennt wird. Sie gehört zu einem Pol in der Fortsetzung des Erwartungswertes der Resolvente, der zugleich Pol der S-Funktion ist. Der Zusatzterm zum Exponentialgesetz bestimmt das asymptotische Verhalten, weil er nur mit einer Potenz abfällt. Einige Fragen, die unter anderem bei WEISSKOPF und WIGNER¹, HEITLER⁷, HELLUND⁹ und OKABAYASHI und SATO¹⁰ offen geblieben waren, finden damit ihre Klärung.

Wir bestimmen dann für einen speziellen Kopplungsansatz den Weg des Pols in der komplexen Ebene beim Übergang vom stabilen zum instabilen Teilchen sowie die asymptotische Entwicklung der Zerfallswahrscheinlichkeit (5.). Bei schwacher Kopplung sind die Abweichungen von der Exponentialnäherung in einem großen Gebiet um $\gamma t = 1$ herum für „vernünftige“ Kopplungsansätze unmeßbar klein. Bei stärkerer Kopplung schrumpft der Gültigkeitsbereich zusammen, vor einer weiteren Untersuchung muß aber die in 6. formulierte Frage geklärt werden, wie man die vom Anfangswertproblem ausgehende Methode über den Gültigkeitsbereich der Weißkopf-Wigner-Näherung hinaus ausdehnen kann. Man benötigt den Zustand des instabilen Teilchens, also seine als Folge der Zerfallswechselwirkung vorhandene Struktur.

Mit ähnlichen Methoden und Ergebnissen kann unter anderem der α -Zerfall im Gamow-Modell behandelt werden*. Meßbare Abweichungen von der Weißkopf-Wigner-Näherung sind höchstens bei äußerst kurzlebigen Zuständen zu erwarten und daher nur über die Linienform zugänglich (eventuell beim ersten angeregten Zustand von Be⁸). Auf die Beziehung der hier behandelten zeitabhängigen Rechnung zur stationären Theorie der Kernreaktionen gehen wir nicht näher ein.

1. Das Modell für den Zweiteilchen-Zerfall

Wir betrachten das einfachste Modell für den Zerfall eines Primärteilchens („ V'' -Teilchen) in zwei Sekundärteilchen. Der Hamilton-

* Diese Frage wurde gemeinsam mit J. PETZOLD untersucht.

⁸ ZUMINO, B.: Research Report No. CX-23. New York Univ. 1956. Ich danke Herrn Dr. G. LÜDERS dafür, daß er mir diese Arbeit zugänglich gemacht hat.

⁹ HELLUND, B. J.: Phys. Rev. **89**, 919 (1953).

¹⁰ OKABAYASHI, R., u. S. SATO: Progr. Theor. Phys. **17**, 30 (1957).

Operator sei

$$H = H_0 + H_1. \quad (1.1)$$

H_0 beschreibt die freien Teilchen mit den (nackten) Massen m_V, m_1, m_2 . Von seinen Eigenzuständen

$$H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (1.2)$$

brauchen wir nur die zum Impuls Null zu betrachten, denn wir können uns auf den Zerfall ruhender V -Teilchen beschränken. Die Zerfallswechselwirkung H_1 soll so beschaffen sein, daß wir stets in dem Unterraum bleiben, der von den Zuständen mit einem ruhenden V -Teilchen: $|I\rangle$ und mit je einem der beiden Sekundärteilchen zum Gesamtimpuls Null: $|j\rangle$ aufgespannt wird. Es soll also die Auswahlregel

$$H_{rs} = \langle r | H_1 | s \rangle \begin{cases} \neq 0 & \text{wenn } r = V, s = j \\ & r = j, s = V \\ = 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (1.3)$$

gelten.

(1.3) besagt, daß es neben der Zerfallswechselwirkung keine weitere Wechselwirkung der Sekundärteilchen gibt. Falls es sich um Teilchen mit starker Wechselwirkung handelt, müßte man allgemeiner rechnen, die Coulomb-Wechselwirkung dürfte dagegen nur eine kleine Korrektur geben. Wir haben ferner Übergänge in angeregte Zustände des V -Teilchens weggelassen und auch den Zerfall über Zwischenteilchen. Man kann hoffen, daß das obige Modell in diesen Fällen wenigstens eine phänomenologische Beschreibung gibt, d. h. daß man durch eine geeignete Wahl von H_1 die weggelassenen Effekte pauschal berücksichtigen kann.

Die im folgenden benutzte Methode ist auf jedes Zerfallsproblem anwendbar. Es tritt aber im allgemeinen im Laufe der Rechnung eine Integralgleichung auf (s. unten), die gerade dann trivial wird, wenn man die obigen vereinfachenden Annahmen macht.

Die in der Einleitung gemachte Aussage, daß das Zerfallsproblem der Störung eines Systems entspricht, bei dem ein diskreter Eigenwert im Streckenspektrum liegt, ist nicht unmittelbar ersichtlich, denn das Spektrum von H_0 hat keinen diskreten Eigenwert. Man muß zu dem Eigenwertproblem in demjenigen Unterraum übergehen, der von $|V\rangle$ und den $|j\rangle$ aufgespannt wird*. Ohne die Zerfallskopplung ist das Spektrum dann für

$$\Delta m = m_V - m_1 - m_2 \geq 0 \quad (1.4)$$

in Fig. 1 dargestellt. Die Kopplung bringt für $\Delta m < 0$ nur eine Verschiebung des diskreten Eigenwerts um die Selbstenergie, das Teilchen

* Vgl. den Weg, auf dem LEE, LOW und PINES beim Polaron einen Operator mit diskretem Grundzustand gewonnen haben [Phys. Rev. **95**, 1329 (1954)].

bleibt stabil. Für $\Delta m > 0$ verschwindet der diskrete Eigenwert bei schwacher Kopplung, es gibt kein stabiles Teilchen. Bei einer gewissen Kopplungsstärke taucht aber am Ende des Streckenspektrums wieder ein diskreter Eigenwert auf, der mit wachsender Kopplung nach links wandert. Die (negative) Selbstenergie ist dann größer als Δm und es existiert wieder ein stabiles Teilchen. Wir werden in 5. auf diesen Übergang zurückkommen.

Da wir die erwähnte Umformung auf das Eigenwertproblem im Unterraum hier nicht vornehmen wollen, rechnen wir zunächst für ein endliches Volumen und gehen dann an den geeigneten Stellen zu unendlich großem Volumen über.

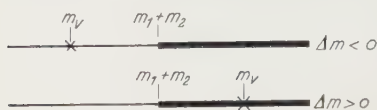


Fig. 1. Spektrum des Eigenwertproblems im Unterraum

Der Ansatz entspricht dem Lee-Modell^{11,12} ohne die üblichen speziellen Annahmen über die kinetische Energie der freien Teilchen. Er ent-

hält auch eine Näherung, die bei der Behandlung der Wechselwirkung des Atoms mit einem Strahlungsfeld oft gemacht wird^{1,7,9}.

2. Die Näherung von Weißkopf und Wigner

Zunächst behandeln wir den Teilchenzerfall nach der Methode von WEISSKOPF und WIGNER und schließen uns dabei der Heitlerschen Formulierung an (§ 18 in ⁷).

Mit (1.3) und

$$|t\rangle = \sum_n b_n(t) e^{-i E_n t} |n\rangle \quad (2.1)$$

lautet die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung in der H_0 -Darstellung ($\hbar = 1, c = 1, E_V = m_V$)

$$i \dot{b}_V(t) = \sum_j H_{Vj} b_j(t) e^{i(E_V - E_j)t}, \quad (2.2a)$$

$$i \dot{b}_j(t) = H_{jV} b_V(t) e^{i(E_j - E_V)t}. \quad (2.2b)$$

Da der Gesamtimpuls in allen Zuständen Null ist und die Teilchen keinen Spin haben sollen, ist der Zustand $|j\rangle$ durch seine Energie vollständig festgelegt. Wir schreiben $H(E - m_s)$ mit $m_s = m_1 + m_2$ anstelle von H_{Vj} und ersetzen die Summation über die Endzustände j durch eine Integration über die Energie mit der Termdichte $\varrho(E - m_s)$. $b(E, t)$ tritt an die Stelle von $b_j(t)$.

Es soll gezeigt werden, daß der Ansatz

$$b_V(t) = \exp \left[-\frac{1}{2} (\gamma + i \delta) t \right] \quad (2.3)$$

¹¹ LEE, T. D.: Phys. Rev. **95**, 1329 (1954).

¹² KÄLLÉN, G., u. W. PAULI: Dan. Mat.-Fys. Medd. **30**, No. 7 (1955).

näherungsweise das Anfangswertproblem

$$b_V(0) = 1, \quad b_j(0) = 0 \quad (2.4)$$

löst. Dazu setzen wir (2.3) auf der rechten Seite von (2.2b) ein, führen die Zeitintegration aus und setzen das gefundene $b_j(t)$ in (2.2a) ein. Es folgt

$$-\frac{i}{2}(\gamma + i\delta) = J(t) \quad (2.5)$$

mit

$$J(t) = \int_0^\infty X(E) \frac{1 - e^{\frac{1}{2}(\gamma + i\delta)t + i(\Delta m - E)t}}{\Delta m - E - \frac{i}{2}(\gamma + i\delta)} dE \quad (2.6)$$

und

$$X(E) = |H(E)|^2 \varrho(E). \quad (2.7)$$

Der entscheidende Punkt der Weißkopf-Wignerschen Methode liegt nun in der Feststellung, daß $J(t)$ in den interessierenden Fällen für ein Zeitintervall in der Umgebung von $t = 1/\gamma$ praktisch konstant ist und durch

$$\left. \begin{aligned} J(t) &\approx \int_0^\infty X(E) \left(-i\pi\delta(\Delta m - E) + \mathcal{P} \frac{1}{\Delta m - E} \right) dE \\ &= -i\pi X(\Delta m) + \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{X(E)}{\Delta m - E} dE \end{aligned} \right\} \quad (2.8)$$

approximiert werden kann. Wenn wir dies in (2.5) einsetzen, folgt sofort die Rechtfertigung des Ansatzes (2.3) und die Bestimmung der Parameter γ und δ

$$\gamma = 2\pi |H(\Delta m)|^2 \varrho(\Delta m); \quad \delta = 2 \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{|H(E)|^2 \varrho(E)}{\Delta m - E} dE. \quad (2.9)$$

Die Näherung (2.8) ist auf den Fall des instabilen Teilchens zugeschnitten, sie gilt für $\Delta m > 0$, γ und $|\delta| \ll \Delta m$.

Es ist bemerkenswert, daß (2.8) näherungsweise durch

$$\int_0^\infty \frac{X(E)}{\lambda - E} e^{i(\lambda - E)t} dE \approx 2\pi i X(\lambda) \quad (2.8a)$$

ersetzt werden kann, dabei ist $\lambda = \Delta m - \frac{i}{2}(\gamma + i\delta)$. γ und δ stimmen dann mit den Lösungen von (4.4) überein.

Natürlich kann man auch die exakten stabilen Zustände aus dem Anfangswertproblem von (2.2) bestimmen. Man setzt $\gamma = 0$ und wählt als Anfangsbedingung $b(E, 0)$ gerade so, daß die Zeitabhängigkeit der

entsprechend abgeänderten Gl. (2.5) exakt verschwindet:

$$b(E, 0) = \frac{[H(E)]^*}{E_V + \frac{\delta}{2} - E}. \quad (2.10)$$

Man hat damit den Eigenzustand und eine Gleichung für den diskreten Eigenwert $E_V + \frac{\delta}{2}$:

$$\frac{\delta}{2} = - \int_0^\infty \frac{X(E)}{E - \left(\Delta m + \frac{\delta}{2}\right)} dE. \quad (2.11)$$

Da nur reelle δ in Betracht kommen, muß $\Delta m + \frac{\delta}{2} < 0$ sein, d. h. δ ist stets negativ. Aus (2.11) kann man entnehmen, in welchem Bereich der Parameter das Teilchen stabil ist.

Wir betrachten nun die Grenzen des Zeitintervalls $t_1 < t < t_2$, in dem $J(t)$ praktisch konstant und daher (2.3) eine gute Näherung ist. Sie hängen nicht einfach von γ und δ ab, sondern von dem ganzen Verlauf $X(E)$. Die untere Schranke t_1 stimmt bei schwacher Kopplung im wesentlichen mit der unteren Schranke für die Gültigkeit der zeitproportionalen Übergangswahrscheinlichkeiten in der Störungstheorie überein¹³. Um dies zu sehen, geben wir die zweite Näherung für $b_V(t)$ an

$$b_V^{(2)}(t) = 1 - \int_0^t dt \int_0^\infty X(E) \frac{1 - e^{i(\Delta m - E)t}}{\Delta m - E} dE. \quad (2.12)$$

Man kann für kleine γ, δ etwa von derselben Zeit t_1 an durch (2.8) approximieren und erhält den Anfang der Entwicklung von (2.3)

$$b_V^{(2)}(t) \approx 1 - \frac{1}{2}(\gamma + i\delta)t. \quad (2.13)$$

Die hieraus folgende Gleichung

$$|b_V(t)|^2 \approx 1 - \gamma t; \quad \gamma t \ll 1 \quad (2.14)$$

kann über die Normierung bereits aus der ersten Ordnung der Störungsrechnung gewonnen werden. Wenn die Zeit groß genug ist, wird die Übergangswahrscheinlichkeit erster Ordnung proportional zu t

$$\sum_j |b_j^{(1)}(t)|^2 = \int_0^\infty X(E) \frac{\sin^2 \frac{E - \Delta m}{2} t}{\left(\frac{E - \Delta m}{2}\right)^2} dE \approx 2\pi X(\Delta m) t = \gamma t. \quad (2.15)$$

Hier ist die Forderung an t dadurch gegeben, daß unter dem Integral $\sin^2 zt/z^2$ durch eine Deltafunktion ersetzt werden darf, beim Imaginärteil von (2.12) bzw. (2.6) handelte es sich um $\sin zt/z$.

¹³ M. NAMIKI u. N. MUGIBAYASHI [Progr. Theor. Phys. **10**, 475 (1953)] fanden bei einer Abschätzung der Gültigkeit des Exponentialgesetzes das Zeitintervall $\sqrt{\gamma/\Delta m} \ll \gamma t \ll 1$.

Bereits WEISSKOPF und WIGNER haben erwähnt, daß auch eine obere Schranke t_2 existiert, das Exponentialgesetz also nicht asymptotisch gültig ist. Nähere Untersuchungen über diese Gültigkeitsgrenze scheinen nicht vorzuliegen. Da sie offensichtlich mit dem Term $+\gamma t/2$ im Exponenten von (2.6) zusammenhängt, könnte man vermuten, daß die Näherung (2.8) versagt, wenn γt die Größenordnung Eins erreicht. Tatsächlich ist das Exponentialgesetz aber in allen untersuchten Fällen bis weit über die Halbwertszeit $1/\gamma$ hinaus gültig. Darin liegt eine Aussage über die Kopplung, also über $X(E)$, die bei sehr schwacher Kopplung allerdings keine physikalisch vernünftigen Ansätze ausschließt. An dem plausiblen, exakt rechenbaren Ansatz

$$X(E) = g^2 \sqrt{E} e^{-aE} \quad (2.16)$$

kann man sehen, wie t_2 , d. h. das Einsetzen einer starken Zeitabhängigkeit von $J(t)$ (2.6) von den Parametern g^2 und a abhängt. Es gilt

$$J(t) = g^2 \left\{ -\sqrt{\frac{\pi}{a}} - \pi \sqrt{\gamma} e^{\gamma a} \Phi(\sqrt{\gamma a}) + \sqrt{\frac{\pi}{a + it}} e^{-i\gamma t} + \right. \\ \left. + \pi \sqrt{\gamma} e^{\gamma a} \Phi(\sqrt{\gamma(a + it)}) \right\}, \quad (2.17)$$

dabei ist

$$\gamma = -\Delta m + \frac{i}{2}(\gamma + i\delta); \quad \Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du. \quad (2.18)$$

Mit der asymptotischen Entwicklung der Fehlerfunktion folgt

$$J(t) \sim g^2 \left\{ -\sqrt{\frac{\pi}{a}} - \pi \sqrt{\gamma} e^{\gamma a} \Phi(\sqrt{\gamma a}) - \pi \sqrt{\gamma} e^{\gamma a} + \right. \\ \left. + \frac{\sqrt{\pi}}{2\gamma(a + it)^{\frac{3}{2}}} e^{-i\gamma t} + \dots \right\}. \quad (2.19)$$

Die erste Zeile entspricht dem konstanten Wert (2.8). t_2 kann etwa dadurch abgeschätzt werden, daß die den Faktor $\exp(\gamma t_2/2)$ enthaltende zweite Zeile auf denselben Wert angewachsen ist. Für schwache Kopplung und große Abschneideenergie $1/a$ kann γt_2 erheblich größer als Eins sein. Wir kommen in 5. darauf zurück.

Die Verteilung der Endzustände nach großen Zeiten folgt aus (2.2b) und (2.3)

$$b_j(\infty) = \frac{H_j V}{E_j - E_V + \frac{i}{2}(\gamma + i\delta)} \quad (2.20)$$

und die Linienform ist in der Weißkopf-Wigner-Näherung gegeben durch

$$W(E + E_s) = |b(E + m_s)|^2 \varrho(E) = \frac{X(E)}{\left(E - \Delta m - \frac{\delta}{2}\right)^2 + \frac{\gamma^2}{4}}. \quad (2.21)$$

HEITLER (³, § 18) ersetzt darüber hinaus den Zähler durch die Konstante $X(\Delta m) = \gamma/2\pi$, so daß die Linie symmetrisch wird.

3. Die exakte Lösung des Anfangswertproblems

Das in 1. geschilderte Modell ist so gewählt, daß man ohne besondere Schwierigkeiten neben der Weißkopf-Wignerschen Näherung auch eine Integraldarstellung der exakten Lösung des Anfangswertproblems untersuchen kann. Ein Weg dazu führt über eine zeitliche Laplace-Transformation der Gl. (2.2) (HELLUND⁹). Wir folgen hier einer nur in der Formulierung verschiedenen Methode, die auf HEITLER und MA zurückgeht und seither mehrfach diskutiert und erweitert worden ist^{2, 8, 14-16}. Die zeitliche Entwicklung des Anfangszustandes wird durch den Operator $\exp(-iHt)$ festgelegt, für den wir folgende Integraldarstellung benutzen^{8, 17}

$$F(H) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_1} \frac{F(\lambda)}{\lambda - H} d\lambda; \quad F(H) = e^{-iHt}. \quad (3.1)$$

Der Weg C_1 umläuft das Spektrum von H in positivem Sinne und ist in Fig. 2 angegeben. Wir wollen die Matricelemente der im Integranden stehenden Resolvente

$$G = \frac{1}{\lambda - H} \quad (3.2)$$

in der H_0 -Darstellung aus den Matricelementen von H_1 berechnen. Dazu schreiben wir die Matricelemente der Identität

$$(\lambda - H_0) G - H_1 G \equiv 1 \quad (3.3)$$

in dieser Darstellung an, beachten die Auswahlregel (1.3) und lösen nach den Matricelementen von G auf ($j, k \neq V$).

$$G_{1'V}(\lambda) = \frac{1}{\lambda - E_{1'} - i} \Gamma_{1'V}(\lambda); \quad \Gamma_{V'V}(\lambda) = \frac{2}{i} \sum_j \frac{|H_{Vj}|^2}{E_j - \lambda}, \quad (3.4)$$

$$G_{jV}(\lambda) = \frac{H_{jV}}{\lambda - E_j} G_{VV}; \quad G_{Vj}(\lambda) = \frac{H_{Vj}}{\lambda - E_j} G_{VV}, \quad (3.5)$$

$$G_{jk}(\lambda) = \frac{\delta_{jk}}{\lambda - E_j} + \frac{H_{jV} H_{Vk}}{(\lambda - E_j)(\lambda - E_k)} G_{VV}. \quad (3.6)$$

¹⁴ SCHÖNBERG, M.: Nuovo Cim. **8**, 651, 817 (1951).

¹⁵ GLASER, V., u. G. KÄLLÉN: Nuclear Phys. **2**, 706 (1956/57).

¹⁶ ARAKI, H., Y. MUNAKATA, N. KAWAGUCHI u. T. GOTO: Progr. Theor. Phys. **17**, 419 (1957).

¹⁷ RIESZ, F., u. B. SZ. NAGY: Leçons d'Analyse Fonctionnelle. Budapest 1952, Kap. XI. Der Weg C_1 soll das Spektrum von H so umlaufen, daß er keinen singulären Punkt von $F(\lambda)$ einschließt. Die Anwendung auf unseren Fall müßte noch genauer untersucht werden.

An dieser Stelle sieht man, wie die Auswahlregel die Rechnung entscheidend vereinfacht. Im allgemeinen Fall hätte man zur Bestimmung der Matrixelemente eine Integralgleichung zu lösen. Die im folgenden geschilderte Methode wäre aber nach wie vor anwendbar.

Aus (3.4) und (3.4) folgt

$$b_V(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_1} \frac{e^{-i\lambda t}}{\lambda - E_V + \frac{i}{2} \Gamma_{VV}(\lambda)} d\lambda e^{iE_V t}. \quad (3.7)$$

Für $t > 0$ kann man den Integrationsweg in C_2 überführen (Fig. 2), weil der Erwartungswert der Resolvente im Integranden außerhalb des

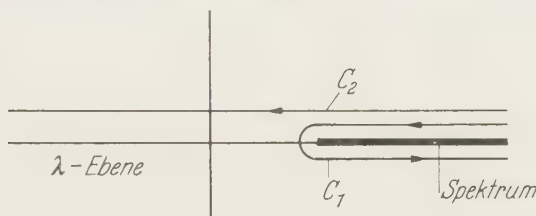


Fig. 2. Integrationswege in (3.7)

Spektrums eine reguläre Funktion von λ ist und der große Halbkreis keinen Beitrag bringt. Man erhält damit im wesentlichen die Formeln von HEITLER und HELLUND.

Nun gehen wir zu unendlich großem Volumen über und führen die Bezeichnungen (2.7) und

$$Y(-\lambda) = \frac{i}{2} \Gamma_{VV}(\lambda + E_s) = \int_{E_s}^{\infty} \frac{X(E - E_s)}{E - E_s - \lambda} dE \quad (3.8)$$

ein, damit wir unmittelbar die bekannten Ergebnisse für die Stieltjesche Integraltransformation^{18, 19}

$$Y(y) = \int_0^{\infty} \frac{X(E)}{E + y} dE \quad (3.9)$$

übernehmen können. Ferner verschieben wir die Integrationsvariable um E_s und setzen wieder

$$\Delta m = E_V - E_s = m_V - m_1 - m_2. \quad (3.10)$$

¹⁸ WIDDER, C. V.: The Laplace Transform, Chap. VIII. Princeton: Univ. Press 1946.

¹⁹ ERDELYI, MAGNUS, OBERHETTINGER u. TRICOMI: Tables of Integral Transforms, vol. 2. New York: McGraw Hill 1954.

Damit folgt der exakte Ausdruck

$$b_V(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_1} \frac{e^{-i\lambda t}}{\lambda - \Delta m + Y(-\lambda)} d\lambda e^{i\Delta m t}. \quad (3.11)$$

Zur Lösung des Anfangswertproblems gehört ferner $b_j(t)$. Wir beschränken uns hier auf den Grenzwert für große Zeiten. Mit (3.1), (3.5) folgt

$$b_E(\infty) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi i} \int_{C_1} \frac{[H(E - E_s)]^*}{\lambda - E} \frac{e^{-i(\lambda - E)t}}{\lambda - E_V + \frac{i}{2} \Gamma_{VV}(\lambda)} d\lambda. \quad (3.12)$$

Nach einer Drehung des Weges um den Endpunkt des Spektrums in die untere Halbebene bleibt nur der Anteil des Pols bei $\lambda = E$

$$b_E(\infty) = \frac{[H(E - E_s)]^*}{E - E_s - \Delta m + Y_+(E_s - E)}. \quad (3.13)$$

Das zunächst für reelle positive λ nicht definierte $Y(-\lambda)$ ist hier als $\lim_{\epsilon \rightarrow \infty} Y[-(\lambda + i\epsilon)]$ zu verstehen, wir schreiben dafür Y_+ . Aus (3.13) folgt die Linienform, d.h. die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Endzustände

$$W(E + E_s) = |b_{E-E_s}^{(\infty)}|^2 \varrho(E) = \frac{X(E)}{[E - \Delta m - \operatorname{Re} Y_+(-E)]^2 + [\operatorname{Im} Y_+(-E)]^2}. \quad (3.14)$$

Auch die Streuung der Sekundärteilchen aneinander kann als Anfangswertproblem behandelt werden. Sie entspricht einem Spezialfall der Resonanzfluoreszenz beim H -Atom (vgl. HEITLER⁷, § 20). C_1 wird wieder in die untere Halbebene gedreht und es bleiben für große Zeiten nur die Anteile der Pole bei $\lambda = E, E'$. Wir gehen zum Kontinuum über und finden aus (3.1) mit (3.6) für den Streuzustand

$$\left. \begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} e^{iEt} \langle E | e^{-iHt} | E' \rangle \\ = \langle E | E' \rangle + \left[\frac{\mathcal{P}}{E - E'} - i\pi \delta(E - E') \right] \frac{[H(E - E_s)]^* H(E' - E_s)}{E - E_V + Y_+(E_s - E)}. \end{aligned} \right\} \quad (3.15)$$

Hieraus folgt für die S -Matrix²⁰

$$S_{EE'} = \langle E | E' \rangle - 2\pi i \delta(E - E') \frac{|H(E - E_s)|^2}{E - E_V + Y_+(E_s - E)}. \quad (3.16)$$

Die durch

$$S_{EE'} = \langle E | E' \rangle S(E) \quad (3.17)$$

mit $\langle E | E' \rangle \varrho(E - E_s) = \delta(E - E')$ definierte S -Funktion lautet

$$S(E) = e^{2i\delta(E)} = 1 - 2\pi i \frac{X(E - E_s)}{E - E_V + Y_+(E_s - E)}. \quad (3.18)$$

²⁰ Vgl. z.B. JAUCH, J.M., u. F. ROHRICH: The Theory of Photons and Electrons, Chap. 7. Cambridge 1955.

$\delta(E)$ ist die Streuphase. Für den Wirkungsquerschnitt ergibt sich schließlich

$$\sigma(E) = \frac{4\pi^3}{p^2} \frac{X^2(E - E_s)}{(E - E_V + \operatorname{Re} Y_+(E_s - E))^2 + (\operatorname{Im} Y_+(E_s - E))^2}. \quad (3.19)$$

Dabei ist p der Impuls eines Sekundärteilchens. Auf die Beziehung zur Breit-Wigner-Formel gehen wir hier nicht näher ein.

4. Vergleich mit der Weißkopf-Wigner-Näherung

Es ist unser Ziel, (3.11) so umzuformen, daß die exponentielle Näherung (2.3) neben anderen Beiträgen explizit ersichtlich ist. Ein Pol in der unteren Halbebene bei $\lambda_p = \Delta m - \frac{i}{2}(\gamma + i\delta)$ würde als Residuum das erwartete exponentielle Abklingen liefern. Aber die Gleichung

$$\lambda - \Delta m + Y(-\lambda) = 0 \quad (4.1)$$

mit Y aus (3.9) ($X(E) \geq 0$) kann höchstens für negative reelle λ Lösungen haben. Der ganze Integrand ist daher wie Y (3.9) außerhalb der negativ reellen λ -Achse regulär. Diese Aussage hängt eng mit der bekannten Tatsache zusammen, daß der Erwartungswert der Resolvente G mit normierten Zuständen außerhalb des Spektrums eine reguläre Funktion von λ ist.

Ein Ausweg folgt aus der Möglichkeit, den Integranden über sein ursprüngliches Definitionsgebiet hinaus analytisch fortzusetzen. Er ist zunächst in der längs des Streckenspektrums ($\lambda = 0 \dots \infty$) aufgeschnittenen λ -Ebene definiert („erstes Blatt“). Wenn $X(E)$ fortgesetzt werden kann, so können auch $Y(-\lambda)$ und damit der ganze Integrand über das Streckenspektrum hinweg in ein „zweites Blatt“ der unteren Halbebene fortgesetzt werden. Für die Funktionswerte in diesem Blatt folgt nach einer geeigneten Verlegung des Integrationsweges in (3.9)

$$Y_+(y) = Y(y) + 2\pi i X(-y); \quad \operatorname{Im}(y) > 0. \quad (4.2)$$

An den beiden Ufern des Schnittes im ersten Blatt hat die Funktion $Y(y)$ die Grenzwerte

$$Y(y \mp i0) \equiv Y_{\pm}(y) = \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{X(E)}{y + E} dE \pm \pi i X(-y); \quad -\infty < y \leq 0. \quad (4.3)$$

In der Fortsetzung des Integranden findet man nun tatsächlich die gesuchte Nullstelle des Nenners, denn

$$\lambda - \Delta m + Y_+(-\lambda) = 0 \quad (4.4)$$

wird für schwache Kopplung (Y_+ ist proportional zu g^2) näherungsweise durch

$$\lambda_p \approx \Delta m - Y_+(-\Delta m) \quad (4.5)$$

gelöst und die rechte Seite ergibt mit (4.3) genau den früher angegebenen Wert (2.9) für die Zerfallskonstante und die Selbstenergie:

$$\left. \begin{aligned} Y_+(-\Delta m) &= \frac{i}{2} (\gamma + i\delta) \\ \gamma &= \pi X(\Delta m); \quad \delta = -\mathcal{P} \int_0^\infty \frac{X(E)}{E - \Delta m} dE. \end{aligned} \right\} \quad (4.6)$$

Wir finden also die gewünschte Abspaltung des Exponentialterms von $b_V(t)$, wenn wir den Weg C_1 in (3.11) z.B. um $-\pi/2$ drehen (Fig. 3).



Fig. 3. Neuer Integrationsweg in (3.11). Wege im zweiten Blatt gestrichelt

Im einfachsten Fall treten außer einem Pol und dem Verzweigungspunkt keine weiteren Singularitäten auf und es gilt exakt

$$b_V(t) = b_V^\phi(t) + \bar{b}_V(t) \quad (4.7)$$

mit

$$b_V^\phi(t) = \frac{e^{-i(\lambda_p - \Delta m)t}}{1 - Y_+'(-\lambda_p)} \quad (4.8)$$

und

$$\bar{b}_V(t) = \int_0^\infty e^{-w^2 t} \frac{2i w X(-i w^2) dw e^{i \Delta m t}}{[\Delta m + i w^2 - Y'(i w^2) - 2\pi i X(-i w^2)] [\Delta m - i w^2 - Y'(i w^2)]}. \quad (4.9)$$

Es gibt also Korrekturen zu den Parametern des Exponentialgesetzes der Weißkopf-Wigner-Näherung und einen Zusatzterm, der bei sehr kleinen und sehr großen Zeiten wesentlich ist, wie wir später sehen werden. Im allgemeinen Fall können in (4.7) weitere Beiträge auftreten, die auf Singularitäten von Y_+ und auf Nullstellen von (4.4) zurückgehen. Bei sehr schwacher Kopplung liefert jeder „vernünftige“ Ansatz allerdings nur einen Pol. Experimentell gibt es bisher keine Aussagen, die über ein einfaches Exponentialgesetz hinausgehen. Allein der Zerfall der neutralen K -Mesonen ist komplizierter, weil der Anfangszustand entartet ist und infolgedessen zwei Pole auftreten. Man kann das obige Modell leicht entsprechend verallgemeinern.

Bei der Linienform (3.14), die mit (4.3) in

$$W(E_s + E) = \frac{X(E)}{[E - \Delta m + \operatorname{Re} Y_+(-E)]^2 + \pi^2 X^2(E)} \quad (4.10)$$

übergeht, besteht nach (2.21) die Korrektur zur Weißkopf-Wigner-Näherung darin, daß im Nenner die E -abhängigen Größen $\operatorname{Re} Y_+(-E)$ und $\pi X(E)$ an die Stelle der Konstanten $-\frac{\delta}{2}$, $\frac{\gamma}{2}$ treten.

Die Zuordnung von Polen im Komplexen zu zerfallenden Zuständen wurde in der Literatur des öfteren diskutiert. Im Rahmen der stationären Streutheorie handelt es sich um Pole der S -Funktion. Aus (3.18) lesen wir ab, daß in unserem Fall diese Pole genau durch die Nullstellen von (4.4) gegeben sind²¹⁻²³.

Im Rahmen der zeitabhängigen Rechnung handelt es sich um die Pole der Erwartungswerts der Resolvente. HEITLER et al.²⁻⁷ gehen auf die Notwendigkeit zur analytischen Fortsetzung nicht ein, weil sie den Pol durch eine Näherung finden, bei der $\Gamma_{VV}(\lambda)$ in (3.7) durch $\Gamma_{VV}(E_V)$ ersetzt wird. HELLUND diskutiert zwar analytische Fortsetzungen, erwähnt den zur Exponentialnäherung gehörigen Pol aber nur als Folge einer Näherung⁹. SCHÖNBERG¹⁴ betrachtet anstelle einer Fortsetzung des Erwartungswerts der Resolvente die Fortsetzung des *Operators*, ein Verfahren, das mathematischen Bedenken ausgesetzt ist.

OKABAYASHI und SATO meinen, daß es beim Zerfall des Lee-Teilchens keinen Pol gäbe, suchen ihn aber nur im ersten Blatt²⁴. LÜDERS und ZUMINO haben die Zuordnung des Pols zu einem instabilen Teilchen kürzlich benutzt um aus dem TCP-Theorem die Gleichheit der Massen und Lebensdauern von Teilchen und Antiteilchen zu folgern^{25, 26}. Wir sind im wesentlichen ZUMINO⁸ gefolgt, der an eine Arbeit von FRIEDRICHS²⁷ anknüpft sowie ARAKI et al.^{16, 28}.

Wir erwähnen noch die Beziehung zu Begriffen, die in der relativistischen Feldtheorie üblich sind¹⁶. Die Ausbreitungsfunktion des V -Teilchens ist gegeben durch

$$S'_V(t_1 - t_2) = \langle 0 | T(\psi_V(1) \psi_V^*(2)) | 0 \rangle = \begin{cases} \langle V | e^{-iH(t_1 - t_2)} | V \rangle; & t_1 - t_2 > 0 \\ 0 & t_1 - t_2 < 0. \end{cases} \quad (4.11)$$

²¹ MØLLER, C.: Dan. Mat.-Fys. Medd. **22**, Nr. 19 (1946). — HEITLER, W., u. N. HU: Nature, Lond. **159**, 776 (1947).

²² HEISENBERG, W.: Theorie des Atomkerns. 1951. (Vorlesungsausarbeitung.)

²³ ROLLNIK, H.: Z. Physik **145**, 654 (1956).

²⁴ OKABAYASHI, T., u. S. SATO: Progr. Theor. Phys. **17**, 30 (1957).

²⁵ LÜDERS, G., u. B. ZUMINO: Phys. Rev. **106**, 385 (1957).

²⁶ Rochesterbericht 1957, IV-57.

²⁷ FRIEDRICHS, K.O.: Comm. Pure Appl. Math. **1**, 361 (1948).

²⁸ Der Teilchenzerfall wurde kürzlich auch von NAITO untersucht. NAITO, K.: Progr. Theor. Phys. **18**, 200, 614 (1957).

Dabei bedeutet ψ_V den Heisenberg-Operator und $|0\rangle$ das physikalische Vakuum. Die Fourier-Transformierte („modified propagator“) ist unser $G_{VV}(E)$ (3.4)

$$\left. \begin{aligned} S'_V(E) &= -i \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iEt} S'_V(t) dt \\ &= \langle V | \frac{1}{E - H + i\varepsilon} | V \rangle = \frac{1}{E - E_V + Y_+(E_s - E)} \end{aligned} \right\} \quad (4.12)$$

PEIERLS²⁹ hat auf den Zusammenhang der Pole des Propagators mit den instabilen Teilchen hingewiesen. $S'_V(E)$ hat nach LEHMANN die Integraldarstellung^{30,16}

$$S'_V(E) = \int_0^{\infty} \frac{P(\kappa) d\kappa}{E - E_s - \kappa + i\varepsilon}; \quad \varepsilon \rightarrow 0. \quad (4.13)$$

Das entspricht hier der Darstellung der Funktion $G_{VV}(\lambda)$, die in der längs $E_s \leq \lambda < \infty$ aufgeschnittenen λ -Ebene regulär ist, durch eine Stieltjes-Transformation. Die Umkehrung von (4.13) lautet

$$P(\kappa) = \frac{X(\kappa)}{[\kappa - \Delta m + \operatorname{Re} Y_+(-\kappa)]^2 + \pi^2 X^2(\kappa)}; \quad \kappa \geq 0. \quad (4.14)$$

Diese für die feldtheoretische Behandlung instabiler Teilchen wichtige Funktion³¹ stimmt genau mit der oben berechneten Energieverteilung der Endzustände (4.10) bei dem Anfangswertproblem mit dem nackten V -Teilchen (2.4) überein. Sie beschreibt ferner bis auf einen energieabhängigen Faktor den Verlauf des Wirkungsquerschnitts der Streuung der Sekundärteilchen aneinander (3.19).

5. Diskussion eines Spezialfalles

Wenn wir für H den Ansatz des Lee-Modells wählen (vgl. ¹⁵), gilt

$$X(E) = \frac{g^2}{4\pi^2} f^2 (E + m_2) \sqrt{E + 2m_2} \sqrt{E}. \quad (5.1)$$

Die Abschneidefunktion f wird nun so spezialisiert, daß wie in (2.16)

$$X(E) = g^2 \sqrt{E} e^{-aE} \quad (5.2)$$

folgt. Das ist ein plausibler Ansatz, der auf eine relativ einfache Funktion $Y(y)$ führt:

$$Y(y) = g^2 \sqrt{\frac{\pi}{a}} \left\{ 1 + \sqrt{\pi} e^{ya} \sqrt{ya} \Phi(\sqrt{ya}) \right\} - g^2 \pi e^{ya} \sqrt{y}. \quad (5.3)$$

²⁹ PEIERLS, R.E.: Proceedings of the Glasgow Conference 1954, p. 296. Pergamon Press.

³⁰ LEHMANN, H.: Nuovo Cim. **11**, 342 (1954).

³¹ MATTHEWS, P.T., u. A. SALAM: Preprint. Ich danke Herrn Prof. LEHMANN für den Hinweis auf diese Arbeit.

Der erste Term ist eine eindeutige Funktion, mit \sqrt{y} ist der Hauptzweig ($\text{Re } \sqrt{y} > 0$) gemeint. Die Fortsetzung $Y_+(y)$ für $\text{Im } y > 0$ folgt aus (5.3) durch Änderung des Vorzeichens der Wurzel.

Die Parameter des Ansatzes sollen in den Bereichen

$$a \Delta m \ll 1; \quad \sqrt{a} \cdot g^2 \ll 1 \quad (5.4)$$

liegen, damit wir uns bei der Bestimmung der Nullstelle von (4.4) auf die Näherung für kleine y

$$Y_+(y) \approx g^2 \sqrt{\frac{\pi}{a}} + g^2 \pi \sqrt{y} \quad (5.5)$$

beschränken können.

a) *Die Lage des Pols in Abhängigkeit von der Kopplungsstärke.* (4.4) geht mit (5.5) über in

$$\lambda_p - \Delta m + g^2 \sqrt{\frac{\pi}{a}} + g^2 \pi \sqrt{-\lambda_p} = 0 \quad (5.6)$$

und mit der Abkürzung

$$\eta = \frac{\Delta m - g^2 \sqrt{\frac{\pi}{a}}}{\pi^2 g^4} \quad (5.7)$$

folgt

$$\lambda_p = \pi^2 g^4 \left[-\frac{1}{2} + \eta - i \sqrt{\eta - \frac{1}{4}} \right]. \quad (5.8)$$

In Fig. 4 ist die Lage des Pols λ_p in Abhängigkeit von der Kopplungsstärke g bei festem a und Δm dargestellt*. Für sehr kleine g liegt λ_p nahe bei Δm :

$$\lambda_p \approx \Delta m - g^2 \sqrt{\frac{\pi}{a}} - i g^2 \pi \sqrt{\Delta m}. \quad (5.9)$$

In dieser, der Weißkopf-Wignerschen Näherung (4.5) entsprechenden, Formel ist die Selbstenergie $\delta/2$ viel größer als die Zerfallskonstante γ , weil nach (5.4) die Abschnideenergie $1/a$ groß gegen Δm ist**.

Nun betrachten wir den anderen Grenzfall. Für sehr starke Kopplung ist das V -Teilchen stabil, weil die große negative Selbstenergie zu einer Masse des physikalischen V -Teilchens führt, die kleiner ist als die Summe der Sekundärmasse. Diesem gebundenen Zustand entspricht ein Pol auf der negativ reellen Achse im ersten Blatt. Seine Lage folgt aus der Nullstelle der Gl. (4.1). Wenn die Näherung (5.5) brauchbar ist, können wir leicht verfolgen, wie der Pol mit abnehmendem g^2 auf den Verzweigungspunkt zuwandert

$$\lambda_p - \Delta m + g^2 \sqrt{\frac{\pi}{a}} - g^2 \pi \sqrt{-\lambda_p} = 0 \quad (5.10)$$

und ihn bei

$$g_s^2 = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \Delta m; \quad \eta = 0 \quad (5.11)$$

erreicht. Für $g \leq g_s$ gibt es kein stabiles Teilchen mehr. Der Pol geht ins untere Blatt, wandert zuerst ein Stück auf der negativ reellen Achse zurück, biegt dann

* (5.6) hat noch eine zweite Lösung, die uns hier nicht interessiert.

** Zur Abschätzung der Interferenzeffekte beim K^0 -Zerfall nimmt man an, daß Zerfallskonstante und Selbstenergie etwa gleiche Größe haben. Beide gehen mit g^2 , könnten aber wie hier in verschiedener Weise von der Kopplung abhängen und daher soweit verschieden sein, daß die Interferenzeffekte nicht meßbar sind.

nach unten und mündet schließlich in die Gerade (5.9) ein. In diesem Grenzfall gehört er zu einem instabilen Teilchen. Es ist noch zu klären, wie weit man den Teilchenbegriff nach der Seite der starken Kopplung hin sinnvoll beibehalten kann.

Ein Zurückwandern des Pols auf der negativ reellen Achse im zweiten Blatt ist aus der Theorie der Potentialstreuung bekannt. Man findet es z.B. bei einem Kastenpotential, wenn man bei konstanter Breite die Tiefe vermindert und die Lage des Pols verfolgt, der anfangs zu einem gebundenen Zustand gehörte. In der Theorie der n - p -Streuung pflegt man von einem „virtuellen“ Zustand zu sprechen, solange der Pol im zweiten Blatt auf der negativ reellen Achse liegt³².

Man kann leicht sehen, daß das Zurückwandern auf der negativ reellen Achse eine spezielle Eigenschaft unseres Ansatzes ist. (4.4) kann nämlich nur dann Lösungen mit negativ reellem λ haben, wenn $iX(\lambda)$ für diese Werte λ reell ist. In (5.2) trifft dies zwar zu. Wenn man aber in (5.1) $m_2 = 0$ setzt und f^2 als eindeutige Funktion wählt, erhält man einen Verzweigungspunkt unendlich hoher Ordnung und keine Lösungen von (4.4) mit negativ reellem λ .

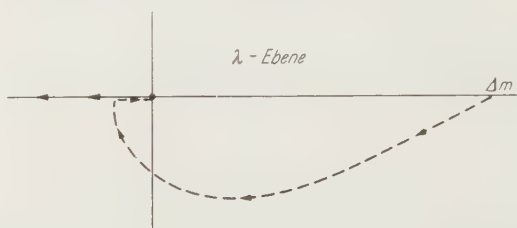


Fig. 4. Weg des Pols in der λ -Ebene bei wachsender Kopplungsstärke ($\Delta m > 0$). ----- im zweiten Blatt; \rightarrow im ersten Blatt

Wenn man anstelle des unendlich großen Volumens ein sehr großes endliches Volumen zugrunde legt und den Weg des Pols in der λ -Ebene bei abnehmender Kopplungsstärke verfolgt, findet man erst in unmittelbarer Nähe des Punktes $\lambda = 0$ einen Unterschied. Der Pol lagert sich dann einfach an die Folge von Polen an, die dem Streckenspektrum entspricht. Dabei geht der gebundene Zustand in einen Streuzustand über¹⁵. Die Eigenwertgleichung gibt jetzt keinen direkten Hinweis auf die Existenz der zerfallenden Zustände, insbesondere hat sie keine Lösung im Komplexen, welche die Parameter des exponentiellen Zerfalls angibt. Trotzdem unterscheidet sich die Lösung des Anfangswertproblems natürlich nur sehr wenig von der im unendlich großen Volumen, erst nach sehr langer Zeit müßte sich die Reflexion der Sekundärteilchen an den Wänden bemerkbar machen¹⁵.

GLASER und KÄLLÉN¹⁵ betrachten den Übergang vom stabilen zum instabilen Teilchen in anderer Weise. Sie gehen von (4.1) zu

$$\lambda - \Delta m + \operatorname{Re} Y(-\lambda) = 0 \quad (5.12)$$

über und finden aus der (reellen) Lösung λ' die Selbstenergie $\frac{\delta}{2} = \lambda' - \Delta m$. Das ist mit der Forderung $\operatorname{Re} \left[S_V' \left(m_V + \frac{\delta}{2} \right) \right]^{-1} = 0$ für die in (4.12) definierte Funktion gleichbedeutend. Der so festgelegte Wert für die Masse des instabilen Teilchens $m_V + \frac{\delta}{2}$ entspricht der Energie, bei der die Streuung der Sekundärteilchen ihre Resonanz hat: die Streuphase ist $\pi/2$ und die K -Funktion hat einen Pol.

Die Definition der Masse über die Resonanz (Pol der K -Funktion) bzw. über den Pol des Erwartungswerts der Resolvente (zugleich Pol der S -Funktion)

³² MA, S.T.: Rev. Mod. Phys. **25**, 853 (1953).

ergänzen sich insofern, als bei kurzlebigen Teilchen nur Streuversuche und bei langlebigen im allgemeinen nur Messungen des zeitlichen Abklingens möglich sind. Solange das zeitliche Verhalten näherungsweise durch ein Exponentialgesetz beschrieben wird, geben wir der Letzteren den Vorzug, zumal sie die richtige Abklingkonstante gleich mitliefert. Für schwache Kopplung ist der Unterschied gering.

b) *Das Verhalten von $b_V(t)$ bei großen Zeiten.* Wir haben den Weg in (4.9) so gewählt, daß der Integrand zu großen Zeiten praktisch nur in der Umgebung von $w=0$ merklich von Null verschieden ist. Wenn wir den Gauß-Faktor beibehalten und den Rest entwickeln, ergibt der erste Term

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2} i \left| \frac{1}{\Delta m - g^2 \sqrt{\frac{\pi}{a}}} \right|^2 t^{-\frac{3}{2}}. \quad (5.13)$$

Die weiteren gehen mit $t^{-\frac{5}{2}}$, $t^{-\frac{7}{2}}$ usw. $\bar{b}_V(t)$ fällt also viel langsamer ab als $b_V^P(t)$ und der erste Term seiner asymptotischen Entwicklung bestimmt das asymptotische Verhalten von b_V .

Wir untersuchen zunächst bei schwacher Kopplung, wann der Übergang vom Exponentialgesetz zum Potenzgesetz erfolgt. Aus $|b_V^P(n\tau)| = |\bar{b}_V(n\tau)|$ erhält man näherungsweise

$$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} \left(\frac{\gamma}{\Delta m} \right)^{\frac{5}{2}} = n^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{n}{2}}. \quad (5.14)$$

Selbst wenn man für $\gamma/\Delta m$ den großen Wert $\frac{1}{9}$ einsetzt, ergibt die Lösung von (5.14) $n \approx 24$ Halbwertszeiten, d.h. der Übergang zum asymptotischen Verhalten erfolgt erst, wenn der Anfangszustand praktisch längst zerfallen ist (bis auf den Bruchteil 10^{-10}).

Die ersten Abweichungen beginnen natürlich viel früher. Wir gehen von (2.17) aus und verlangen, daß zur Zeit $t=n\tau$ der Imaginärteil der zweiten Zeile 10% des Imaginärteils der ersten Zeile betragen soll. Es folgt

$$\frac{5}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{\gamma}{\Delta m} \right)^{\frac{3}{2}} = n^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{n}{2}} \quad (5.15)$$

und mit dem obigen Wert für $\gamma/\Delta m$ findet man, daß die genannte Abweichung bei etwa 13 Halbwertszeiten erreicht wird.

FRIEDRICHS²⁷ und ZUMINO⁸ haben darauf hingewiesen, daß das Exponentialgesetz in folgendem Sinne asymptotisch gilt: man muß zu größeren Zeiten t immer schwächere Kopplungen betrachten, so daß $g^2 t$ konstant bleibt. Da für kleine g^2 sowohl γ wie auch δ proportional zu g^2 sind (4.6), ist dann der Exponent in b_V^P (4.8) konstant, die weiteren Terme gehen aber gegen Null [s. z.B. (5.13)].

Das obige Ergebnis, daß die Exponentialnäherung bei schwacher Kopplung solange gilt, bis das Teilchen praktisch zerfallen ist, wurde für einen Kopplungsansatz (5.2), (5.4) hergeleitet, bei dem $X(E)$ besonders langsam veränderlich ist. Für schneller veränderliche $X(E)$ und auch für stärkere Kopplung schrumpft der Gültigkeitsbereich der Exponentialnäherung zusammen. Wir stellen die nähere Untersuchung vorläufig zurück, weil zunächst geklärt werden muß, inwieweit die Rechnung mit dem Anfangswertproblem bei stärkerer Kopplung noch sinnvolle Aussagen über instabile Teilchen liefert.

Man könnte denken, daß das asymptotische Verhalten von b_V mit $t^{-\frac{3}{2}}$ davon herrührt, daß die Amplitude eines freien Wellenpakets an

einem bestimmten Ort asymptotisch mit dieser Potenz abnimmt. Das trifft aber nicht zu, denn das asymptotische Verhalten von b_V folgt aus der Singularität am Verzweigungspunkt und diese hängt von der Term-dichte und der Zerfallswechselwirkung ab. Die Lösung des Anfangswertproblems entspricht dem Auseinanderlaufen eines Wellenpaketes uneigentlicher Eigenzustände des gesamten Hamilton-Operators H . Daß der Zerfall zu großen Zeiten gegenüber dem Exponentialgesetz erheblich verlangsamt wird, kann darauf zurückgeführt werden, daß die Amplitude der Sekundärteilchen in der Nähe des V -Teilchens asymptotisch nur nach einem Potenzgesetz abnimmt, weil das Wellenpaket der Sekundärteilchen auseinanderfließt. Das wirkt sich über die Kopplung auf die V -Amplitude aus.

6. Instabile Teilchen und zerfallende Zustände

Das Verhalten der instabilen Teilchen hängt von der Stärke der Zerfallskopplung ab. Bei sehr schwacher Kopplung sind die Teilcheneigenschaften ebenso ausgeprägt wie bei den stabilen Teilchen, es kommt nur der Zerfall hinzu. Die Masse ist praktisch scharf definiert, und die Einzelheiten des Erzeugungsprozesses sind für spätere Stoßreaktionen und für den Zerfall nur insofern von Bedeutung, als sie den Impuls- und Spinzustand festlegen. Die mit „schwacher Wechselwirkung“ zerfallenden Teilchen kommen diesem Grenzfall ziemlich nahe.

Mit zunehmender Stärke der Wechselwirkung wird der Unterschied zu den stabilen Teilchen immer größer. Man kann dem Teilchen zwar immer noch einen Impuls- und Spinzustand zuordnen, muß aber in Kauf nehmen, daß hieraus das weitere Verhalten nur näherungsweise gefolgert werden kann. Wenn man alle Einzelheiten des Zerfalls berechnen will, muß man den Erzeugungsprozeß genau kennen. Extreme Erzeugungsbedingungen können auch beim Zerfall erhebliche Abweichungen gegenüber dem normalen Verlauf hervorrufen. Als Beispiel kann man das Abklingen angeregter H -Atome nennen, dem instabilen Teilchen entspricht hier der angeregte Zustand^{6,33}. Bei den infolge einer elektromagnetischen Wechselwirkung relativ schnell zerfallenden Teilchen könnten Effekte dieser Art meßbar sein (z.B. beim Σ^0).

An die Grenze des Begriffes „instabiles Teilchen“ bzw. „angeregter Zustand“ kommt man schließlich, wenn der Zerfall durch eine starke Wechselwirkung erfolgt. Erzeugung und Zerfall liegen dann eng beieinander und die Lebensdauer hat die Größenordnung der Stoßzeit. Hierher gehört das aus der Pion-Nukleon-Streuung bekannte Nukleon-Isobar mit dem Spin und isobaren $\frac{3}{2}$.

Diese Bemerkungen führen zu einer Frage, die über die Weißkopf-Wigner-Näherung hinausgeht und mit den in der vorliegenden Arbeit

³³ Low, F.: Phys. Rev. **88**, 53 (1952).

geschilderten Methoden beantwortbar sein sollte: welcher Zustandsvektor kann dem instabilen Teilchen [und damit dem durch (4.4) gegebenen Pol] zugeordnet werden? Zunächst ist klar, daß eine Willkür unvermeidbar ist, denn die Eigenschaften des instabilen Teilchens, die aus dem Zustand herleitbar sein sollen, sind nicht scharf definiert. Außerdem enthält die Lösung des Anfangswertproblems, die von diesem Zustand ausgeht (= „zerfallender Zustand“) zu viele Aussagen. Es sollen nur die für das instabile Teilchen gelten, die gegenüber kleinen Änderungen des Anfangszustands unempfindlich sind. Anstelle des Zustands könnte man auch bestimmte Erzeugungsbedingungen festlegen.

In der Weißkopf-Wigner-Näherung wird dem instabilen Teilchen der Anfangszustand $|V\rangle$ zugeordnet und der zerfallende Zustand lautet

$$e^{-im_V t - \frac{\gamma + i\delta}{2}t} |V\rangle. \quad (6.1)$$

Eine kleine Änderung des Anfangszustandes ändert am Exponentialgesetz nichts, weil seine Parameter durch die Lage des Pols bestimmt sind. Auch unsere Aussage über das Verhalten der exakten Lösung bei großen Zeiten bleibt gültig.

Bei etwas stärkerer Kopplung müßte man von einem anderen Anfangszustand als $|V\rangle$ ausgehen, denn das instabile Teilchen hat ebenso wie das stabile eine Selbstenergie und sollte daher auch eine von virtuellen Zerfallsprozessen herrührende „Wolke“ von Sekundärteilchen haben. Diese Wolke könnte sich bei Stoßprozessen zwischen Erzeugung und Zerfall bemerkbar machen. Man kann die Abweichungen vom Exponentialgesetz bei kleinen Zeiten mit dem Aufbau der Wolke in Verbindung bringen und auch den Nenner in (4.8).

Der naheliegende Versuch, die für stabile Teilchen gültige Formel (2.10) in den instabilen Bereich fortzusetzen, liefert kein eindeutiges Ergebnis, weil man über einen singulären Punkt hinweg muß. GLASER und KÄLLÉN¹⁵ haben für das instabile Teilchen einen Zustand vorgeschlagen, der in unseren Bezeichnungen durch

$$C \left\{ |V\rangle + \int_0^\infty \frac{dE \varrho(E) [H(E)]^*}{\Delta m + \frac{\tilde{\delta}}{2} + i\lambda - E} |E\rangle \right\} \quad (6.2)$$

gegeben ist. $\tilde{\delta}$ ist aus (5.12) zu berechnen. Ein bestimmtes λ wird nicht angegeben. Die Autoren zeigen aber nicht, daß (6.2) einen Vorteil gegenüber $|V\rangle$ hat. Es ist fraglich, ob es den oben erwähnten Anforderungen genügt.

Ich danke den Herren Professoren J.H.D. JENSEN, G. KÄLLÉN, H. LEHMANN und Herrn Dr. G. LÜDERS für eine Diskussion sowie Herrn Dr. F. PENZLIN für zahlreiche kritische Bemerkungen.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

Kernabsorptionsquerschnitt für γ -Strahlen zwischen 10 und 30 MeV

Von

B. ZIEGLER

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 10. Juli 1958)

Mit einem Paarspektrometer wurde das Bremspektrum eines 32 MeV-Betatrons gemessen. Die Lichtstärke des Spektrometers erlaubte die Messung des Spektrums hinter dicken Absorbern mit Schwächungsfaktoren bis zu 30. Die Meßkurven enthalten charakteristische Einbuchtungen bei den Werten der Quantenenergie, die der „Riesenresonanz“ der Atomkerne entsprechen. Die Meßkurve ohne Absorber wurde mit den bekannten Daten für Absorption durch Compton-Effekt und Paarbildung multipliziert und außerhalb der Riesenresonanz mit der Absorbermeßkurve zur Deckung gebracht. Nach diesem Verfahren erhält man Lage und Verlauf der Kernabsorption in der Umgebung der Riesenresonanz. Die gefundenen Kernabsorptionsquerschnitte stimmen außer für Kohlenstoff innerhalb der Fehlergrenzen mit bisher bekannten Werten überein. Für Kohlenstoff wurde ein integrierter Wirkungsquerschnitt von (30 ± 10) MeVmb gefunden. Dies ist etwa $\frac{1}{3}$ des aus (γ, n) - und (γ, p) -Messungen summierten Wertes.

A. Einleitung

Kernphotoprozesse werden meist durch Zählen der emittierten Teilchen oder durch Beobachten des Zerfalls der erzeugten radioaktiven Atomkerne nachgewiesen¹. Durch Addieren aller beobachteten Teilprozesse erhält man daraus den Gesamtwirkungsquerschnitt σ_{tot} für die Absorption eines γ -Quants durch die Atomkerne. Eine direkte Messung stößt auf Schwierigkeiten wegen der in diesem Energiebereich dominierenden Absorption durch Compton-Effekt und Paarbildung. Die Summe dieser beiden Effekte überwiegt die gesamte Kernabsorption im Maximum der Riesenresonanz etwa um einen Faktor 50.

Es soll hier über einen Versuch berichtet werden, der die Bestimmung der gesamten Kernabsorption durch ein prinzipiell einfach durchschaubares Absorptionsexperiment zum Ziele hat.

B. Experimentelle Anordnung

Fig. 1 zeigt einen waagrechten Schnitt durch die Versuchsanordnung. Aus den γ -Strahlen, die von der Antikathode des Betatrons² ausgehen,

¹ Zusammenfassende Darstellung und Literaturangabe bei G. R. BISHOP und R. WILSON im Handbuch der Physik, herausgeg. von S. FLÜGGE, Bd. XLII, S. 331 ff. Berlin: Springer 1957.

² WIDERÖE, R.: Brown Boveri Mitt. 28, 260 (1951).

wird mittels Bleibenden ein Bündel mit quadratischem Querschnitt ausgeblendet. Es trifft in 185 cm Abstand von der Antikathode auf die Konverterfolie des Paarspektrometers³. Der Strahlquerschnitt beträgt an dieser Stelle $38 \times 38 \text{ mm}^2$. Zwischen 25 und 130 cm Abstand von der Antikathode können in den Strahlengang Absorber eingefügt werden. Die Ionisationskammer dient zur Relativmessung der γ -Strahlendosis während der Bestimmung des Spektrums hinter dem jeweiligen Absorber.

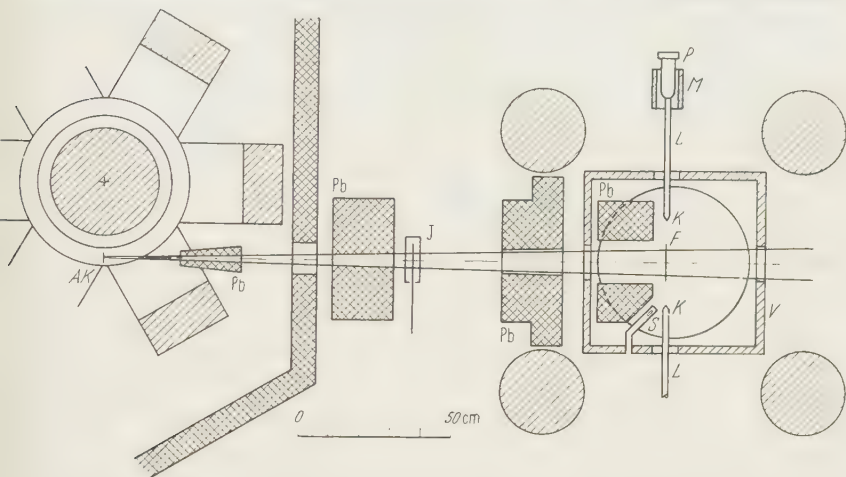


Fig. 1. Waagrechter Schnitt durch Betatron und Paarspektrometer. *AK* Antikathode des Betatrons; *Pb* Bleibenden; *V* Vakuumkammer; *F* Konverterfolie; *K* Kristalle mit *L* Lichtleiter und *P* Photozelle FS9A; *M* magnetische Abschirmung; *I* Ionisationskammer zur γ -Strahlendosierung; *S* Sonde zur Magnetfeldmessung; die Absorber werden in den Strahl zwischen Betatron und Spektrometer eingefügt, wobei auch der Raum in den Bleibenden ausgenützt wird

Die Dauer eines Betatronblitzes betrug etwa $50 \mu\text{s}$. Das Verhältnis der zufälligen Koinzidenzen zu den echten war zwischen 0,3 und 2. Zum Ausmessen eines Spektrums, 20 Meßpunkte mit etwa 1,5 % statistischem Fehler, wurde etwa eine Woche benötigt.

C. Messung und Auswertung

Die Zahl n_e der mit dem Spektrometer registrierten echten Koinzidenzen bei Einstellung auf eine bestimmte γ -Energie k ist im wesentlichen dem Produkt aus Paarbildungsquerschnitt $\sigma_p(k)$ und der Zahl der γ -Quanten $\Phi(k) dk$ im Energieintervall dk proportional. Die Apparatefunktion des Spektrometers wurde aus der empirisch bestimmten Winkelverteilung der Paarteilchen berechnet³. Die Halbwertsbreite der Registrierkurve einer monochromatischen γ -Linie, ausgedrückt in Prozenten der eingestellten Energie ist bei 10 MeV 1,4 %, bei 30 MeV 0,7 %.

³ ZIEGLER, B.: Z. angew. Phys. (im Druck).

Zunächst wurde $n_e(k)$ ohne Absorber gemessen. Dabei mußte die Intensität der γ -Strahlen durch eine (unter 45° diagonal im Strahlquerschnitt aufgestellte) Bleispaltblende reduziert werden, um ein zu starkes Überwiegen der Zahl der zufälligen Koinzidenzen zu vermeiden. Es war nicht möglich, durch Verändern der Betriebsbedingungen die Intensität des Betatrons zu reduzieren, ohne daß der zeitliche Verlauf der Intensität während des γ -Blitzes und damit auch das Spektrum geändert wurde. Die γ -Strahlen-Transparenz der 5 cm dicken Blendenblöcke wurde als kleine Korrektur berücksichtigt.

Danach wurde die Bleiblende durch einen Absorber ersetzt und *cet. par.* die Zahl $n_e(k)$ bestimmt. Es gibt eine optimale Dicke l_{opt} des Absorbers, für die bei fester Meßzeit T das Verhältnis der relativen statistischen Zählfehler zur relativen Intensitätsschwächung durch Kernabsorption ein Minimum wird. Für eine feste Meßzeit sei n_e die Zahl der echten Koinzidenzen, n_z diejenige der zufälligen, I_0 die γ -Strahlintensität am Anfang des Absorbers, I diejenige am Ende des Absorbers und λ der gesamte Absorptionskoeffizient in cm^{-1} . Es gilt:

$$n_e \sim I \cdot T; \quad n_z \sim I^2 \cdot T; \quad I = I_0 e^{-\lambda x}.$$

Der relative Fehler ist *

$$F = \frac{\sqrt{(n_e + n_z)} + \sqrt{n_z}}{(n_e + n_z) - n_z}$$

und die relative Schwächung durch Kernabsorption beträgt

$$\frac{\Delta I}{I} = (1 - e^{-\lambda_k x}) \approx \lambda_k \cdot x,$$

wenn λ_k klein gegen λ ist. Das Verhältnis $F \cdot I / \Delta I$ hat ein Minimum für

$$\frac{l_{\text{opt}} \cdot \lambda}{2} = 1 + \frac{n_z}{n_e} \left(1 + \sqrt{\frac{n_e}{n_z} + 1} \right),$$

n_z/n_e ist dabei das mit Absorber gemessene Verhältnis der Zahl der zufälligen zu derjenigen der echten Koinzidenzen. Die optimalen Absorberdicken konnten jedoch nicht immer gewählt werden, da entweder nicht genug Absorbermaterial oder verfügbarer Raum zwischen Beta-tron und Spektrometer vorhanden war.

Die ohne Absorber gemessene Kurve wurde mit den bekannten Schwächungsfaktoren⁴ multipliziert. Durch einen geeignet gewählten Faktor erhält man dann eine Kurve, deren Verlauf bei den Energien, bei denen der Kernabsorptionsquerschnitt klein ist, mit dem hinter dem

* Beim verwendeten Meßverfahren werden $(n_e + n_z)$ und n_z gleichzeitig bestimmt.

⁴ DAVISSON, CH.M.: γ -Ray Absorption Coefficients, in: Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy, herausgeg. von K. SIEGBAHN, S. 857. Amsterdam 1955.

Absorber gemessenen übereinstimmt. In dieser Art der Normierung steckt eine gewisse Willkür. Man vernachlässigt dabei systematisch einen über den ganzen Energiebereich eventuell vorhandenen, konstanten Teil des Kernabsorptionsquerschnitts. Da bisher unter- und oberhalb der Riesenresonanz keine solche konstanten Wirkungsquerschnitte für Kernphotoprozesse (einschließlich elastischer Streuung) beobachtet wurden, deren Größe ausreicht, um bei den hier vorliegenden Meßfehlern beobachtbar zu werden, ist dieses Verfahren berechtigt. Aus der relativen Intensitätsdifferenz $\Delta I/I$ (maximal 0,4) der beiden so normierten Kurven, aus der Länge l [cm] und der Atomzahldichte N [cm $^{-3}$] des Absorbers wurde der zusätzliche Absorptionsquerschnitt berechnet und der Absorption durch die Atomkerne zugeschrieben:

$$\frac{\Delta I}{I} = N \cdot l \cdot \sigma_{\text{tot}}.$$

Wegen des endlichen Öffnungswinkels des γ -Strahlenbündels ($\pm 0,6^\circ$) und der Größe der Konverterfolie (6×6 cm 2) können Quanten im Spektrometer nachgewiesen werden, nachdem sie eine Compton-Streuung unter kleinem Winkel erlitten haben. Fig. 2 zeigt die Geometrie der Absorberanordnung. Mit Hilfe der Energie-Winkel-Beziehung beim Compton-Effekt und der Klein-Nishina-Formel wurde die Zahl der Quanten $\Phi_s(k) dk$ berechnet, die von höheren Energien in das Energieintervall dk bei der Energie k gestreut werden.

Ist $\Phi_0(k) dk$ die Quantenzahl bei der Energie k im Intervall dk am Anfang des Absorbers ($x=0$) und $\lambda(k)$ der gesamte Absorptionskoeffizient, so setzt sich das Spektrum am Ende ($x=l$) aus zwei Anteilen zusammen:

$$\Phi_l(k) dk = \Phi_0(k) dk \cdot e^{-\lambda(k)l} + \Phi_s(k) dk. \quad (1)$$

Die Wahrscheinlichkeit für die Streuung eines Quants der Energie k' zum Energieintervall dk bei der Energie k ist bei den kleinen, hier nur vorkommenden Streuwinkeln Θ ($\Theta_{\text{max}} = \arctg \frac{h}{d - l_{\text{max}}} = 0,055$) in sehr guter Näherung⁵:

$$w(k', k) dk dx = 2N Z \pi r_0^2 dx \frac{m_0 c^2 dk}{k'^2}. \quad (2)$$

$r_0 = 2,82 \cdot 10^{-13}$ cm, klassischer Elektronenradius; N Atomzahldichte; Z Ordnungszahl; $m_0 c^2$ Ruheenergie des Elektrons. Damit wird:

$$\Phi_s(k) dk = \int_{x=0}^l \int_{k'=k}^{k_1(x)} \Phi_0(k') dk' e^{-\lambda(k')x} w(k', k) dk dx e^{-\frac{\lambda(k)(l-x)}{\cos \Theta}}. \quad (3)$$

⁵ HEITLER, W.: The Quantum Theory of Radiation, S. 219. Oxford 1954.
Z. Physik, Bd. 452

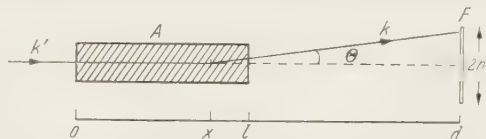


Fig. 2. Geometrie bei den Absorptionsmessungen. d Abstand vom Anfang des Absorbers A zur Konverterfolie F des Spektrometers; l Länge des Absorbers; Θ Compton-Streuwinkel; $2h$ Höhe (gleich Breite) der Konverterfolie; $h = 5$ cm, d und l in Tabelle 1

Es ist nicht erforderlich, von k bis zur Grenzenergie k_{grenz} zu integrieren, da oberhalb der Energie $k_1(x)$ der Streuwinkel Θ so groß wird, daß das gestreute Quant k nicht mehr das Spektrometer erreicht.

Allgemein gilt für kleine Θ :

$$\frac{1}{k} - \frac{1}{k_1} = \frac{\Theta^2(x)}{2m_0 c^2}. \quad (4)$$

Bei den hier vorliegenden kleinen Winkeln ist k_1 nur etwa 5% von k verschieden. Deswegen kann man in (3) $\lambda(k')$ und $\lambda(k)$ gleichsetzen und $\cos \Theta = 1$ annehmen. Setzt man außerdem im Energieintervall von k bis k_1

$$\Phi_0(k') = \text{const} = \Phi_0(k),$$

so erhält man mit (2) und (4):

$$f = \frac{\Phi_s(k) dk}{\Phi_0(k) dk \cdot e^{-\lambda(k)l}} = \int_{x=0}^l \int_{k'=k}^{k_1(x)} w(k', k) dk' dx \quad \left. \vphantom{\int_{x=0}^l} \right\} \quad (5)$$

$$= N Z \pi r_0^2 k^2 \left(\frac{1}{d-l} - \frac{1}{d} \right).$$

Dieser Vergleichsfaktor f gibt ein Maß für den Einfluß der Compton-Streustrahlung auf das hinter dem Absorber gemessene Spektrum. Er ist bei den Meßergebnissen in Tabelle 1 für die verschiedenen Absorber angegeben. Mit der genauen Form des Bremspektrums $\Phi_0(k) dk^3$ wird f von k abhängig und speziell wird $f(k_{\text{grenz}})$ gleich null.

Tabelle 1

Absorber	Flächendichte [g/cm ²]	d [cm]	l [cm]	$100 \cdot f$ —	$f \sigma_{\text{tot}} dk$ [MeV · mb]
Au	57,5	130	3	$0,25 \cdot 10^{-2}$	2800 ± 500
Cu	96,1	130	10,8	$1,4 \cdot 10^{-2}$	420 ± 80
Al	135,5	155	49,8	0,5	150 ± 30
H ₂ O	82	155	82	0,9	$(\leq 7) \star$
C	127	155	100	1,4	30 ± 10

\star Grenze für den maximalen Wirkungsquerschnitt σ_{tot} in mb.

Mehrmalige Compton-Streuung kann außer Betracht bleiben, da ihr Beitrag zu $\Phi_s(k) dk$ sicher kleiner ist als derjenige einfacher Streuung.

Mit den von SCHITTENHELM⁶ angegebenen Methoden läßt sich der Einfluß der im Absorber durch Compton- und Paarelektronen gebildeten Bremsstrahlung abschätzen. Eine Unsicherheit liegt dabei in der Unkenntnis der genauen Winkelverteilung. Mit der plausiblen Annahme

⁶ SCHITTENHELM, R.: Z. angew. Phys. 8, 569 (1956).

eines Halbwertswinkels von 6° für das obere Ende des Bremsspektrums (entsprechend einer Antikathodendicke von etwa einer halben Strahlungslänge) findet man, daß erst bei Kupfer die Intensität der Bremsstreustrahlung, die im Energieintervall dk bei k liegt und das Spektrometer trifft, mit der Compton-Streustrahlung vergleichbar wird. Bei Gold überwiegt die Bremsstrahlung etwa um einen Faktor 20, was jedoch wegen des kleinen Wertes von f_{Au} auf die Messung ohne Einfluß ist.

D. Meßergebnisse und Diskussion

Tabelle 1 enthält eine Liste der Absorber, ihre Flächendichte ϱ , die Längen d und l , die Compton-Faktoren f nach (5) und die gemessenen

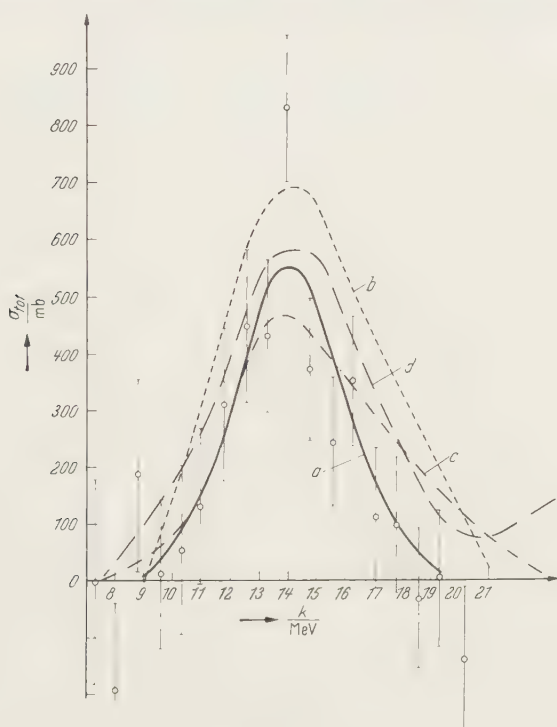


Fig. 3. *a* Gemessener Kernabsorptionswirkungsquerschnitt σ_{tot} [mb] für Au; *b* $\sigma_{\gamma,n}$ nach ⁷; *c* $\sigma_{\gamma,n}$ nach ⁸; *d* $\sigma_{\gamma,n}$ nach ⁹

integrierten Wirkungsquerschnitte für die Kernabsorption. Letztere wurden den Meßkurven Fig. 3 bis 6 entnommen.

Die angegebenen Fehler sind die mittleren statistischen Fehler der Zählungen. Ein Fehler, der von der Auswertemethode herrührt, wurde nicht einbezogen.

Bei Gold und Kupfer als Absorber stimmen die gemessenen Wirkungsquerschnitte mit den bekannten Werten ^{7 10} des (γ, n) -Querschnitts innerhalb der Fehlergrenzen überein. (γ, p) - und $(\gamma, 2n)$ -Prozesse fallen dagegen nicht ins Gewicht.

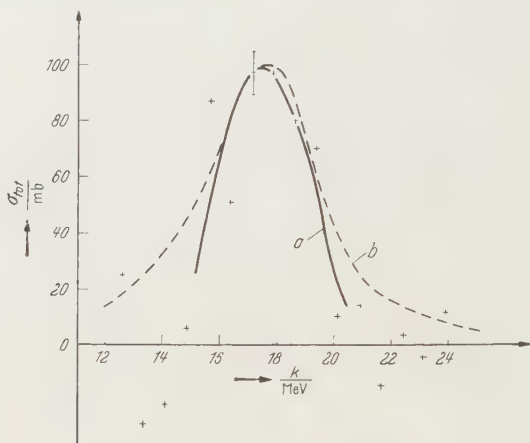


Fig. 4. a σ_{tot} für Cu; b $\sigma_{\gamma, n}$ nach ¹⁰

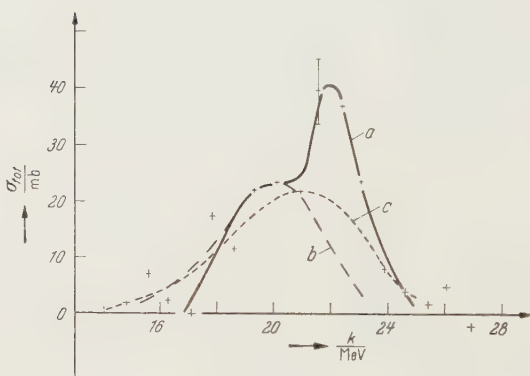


Fig. 5. a σ_{tot} für Al; b $\sigma_{\gamma, n}$ nach ⁷; c $\sigma_{\gamma, p}$ nach ¹²

In Fig. 5 für Aluminium ist die Kurve eingezeichnet, die man nach der Theorie von DANOS¹¹ für einen Al^{27} -Kern mit dem Quadrupolmoment $Q = 0,15 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ erwarten sollte. Die Meßpunkte liegen besser auf dieser Kurve als auf einer symmetrischen, jedoch lassen die

⁷ MONTALBETTI, R., L. KATZ u. J. GOLDEMBERG: Phys. Rev. **91**, 659 (1953).

⁸ NATHANS, R., u. J. HALPERN: Phys. Rev. **93**, 437 (1954).

⁹ GAVRILOV, B.I., u. L.E. LAZAREWA: Sov. Phys. J.E.T.P. **3**, 871 (1957).

¹⁰ BERMAN, A.I., u. K.L. BROWN: Phys. Rev. **96**, 83 (1954).

¹¹ DANOS, M.: Nuclear Phys. **5**, 23 (1958).

großen Meßfehler noch keine eindeutige Entscheidung zu. Mit eingezeichnet sind $(\gamma, n)^{7,14}$ - und $(\gamma, p)^{12}$ -Messungen.

Bei Kohlenstoff fällt die große Diskrepanz zwischen bisherigen Messungen^{7,12,14} und der vorliegenden auf. Selbst mit einer sehr ungünstigen Abschätzung der systematischen Fehler läßt sich die Meßkurve nicht mit den früheren Messungen, besonders wegen den großen (γ, p) -Werten¹², zur Übereinstimmung bringen. Es ist geplant, die Meßgenauigkeit zu verbessern.

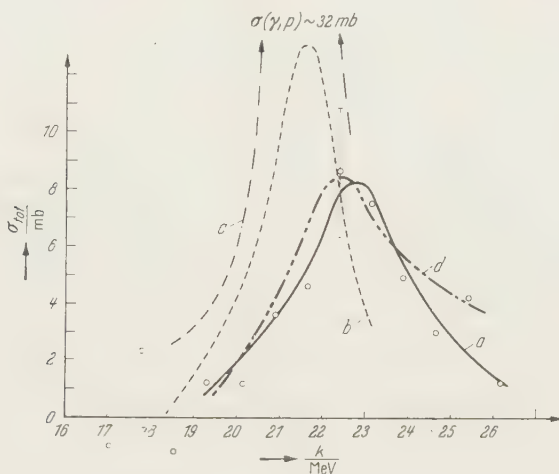


Fig. 6. a σ_{tot} für C; b $\sigma_{\gamma,n}$ nach ⁷; c $\sigma_{\gamma,p}$ nach ¹²; d $\sigma_{\gamma,n}$ nach ¹⁴

Die Meßfehler bei Sauerstoff (H_2O -Absorber wesentlich kürzer als l_{opt}) sind noch so groß, daß sie nur eine Abschätzung der oberen Grenze des Wirkungsquerschnittes erlauben. Bei 22 MeV kann danach σ_{tot} höchstens 7 mb betragen. Die Summe von $\sigma_{\gamma,n}$ ⁷ und $\sigma_{\gamma,p}$ ^{13,15-17} ergibt bei 22 MeV etwa 20 mb. Die Ursache der großen Diskrepanz bei den leichten Elementen ist noch unklar.

Herrn cand phys. F. KROPP danke ich für wertvolle Hilfe bei den Messungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Firma Brown Boveri Co. für materielle Unterstützung.

¹² HALPERN, J., u. A.K. MANN: Phys. Rev. **83**, 370 (1951).

¹³ SPICER, B.M.: Phys. Rev. **99**, 33 (1955).

¹⁴ BARBER, W.C., W. DE GEORGE u. D.D. REAGAN: Phys. Rev. **98**, 73 (1955).

¹⁵ MILONE, C., R. RICAMO u. R. RINZIVILLO: Nuovo Cim. **5**, 532 (1957).

¹⁶ COHEN, L.: Phys. Rev. **104**, 108 (1956).

¹⁷ BRIX, P., u. E.K. MASCHKE: Z. Naturforsch. **12a**, 1013 (1957).

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung in kleinen ferromagnetischen Teilchen

Von

ECKART KNELLER

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 5. Juli 1958)

Die bei konstanter Temperatur gemessene Magnetisierungskurve einer superparamagnetischen Legierung wird innerhalb der Meßgenauigkeit durch eine modifizierte Langevin-Funktion $L^*(\alpha)$ wiedergegeben, welche man für eine Rechteckverteilung der Volumina der ferromagnetischen Gefügebestandteile berechnet.

Die Curie-Temperatur kleiner ferromagnetischer Teilchen hängt in ähnlicher Weise von dem Teilchendurchmesser ab, wie die Curie-Temperatur dünner ferromagnetischer Schichten von der Schichtdicke.

Die reduzierte spontane Magnetisierung I_s/I_{s0} kleiner ferromagnetischer Teilchen hat als Funktion der reduzierten Temperatur T/Θ denselben Verlauf wie in Blockmaterial.

Damit kann die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung einer superparamagnetischen Legierung bei konstanter Feldstärke in Übereinstimmung mit dem gemessenen Verlauf berechnet werden.

Die Bedeutung dieser Ergebnisse für die magnetische Granulometrie sowie ihre Beziehungen zu früheren Meßergebnissen an superparamagnetischen Stoffen werden diskutiert.

§ 1. Einleitung

Die durch die Arbeiten von ELMORE¹ und NEEL² begründete und im folgenden noch näher erläuterte Methode der magnetischen Teilchengrößenbestimmung (Granulometrie) in superparamagnetischen Stoffen liefert zunächst das magnetische Moment μ der einzelnen ferromagnetischen Teilchen. Ihr Volumen v ergibt sich daraus, indem man $\mu = v I_s$ setzt, wobei I_s die spontane Magnetisierung eines Teilchens bei derjenigen Temperatur bedeutet, bei der die Messung ausgeführt wurde. Es ist jedoch bisher durchaus unklar geblieben, welcher Wert für I_s einzusetzen ist (s. z. B. HENNING und VOGT³), denn man kann nicht ohne weiteres annehmen, daß die spontane Magnetisierung in sehr kleinen ferromagnetischen Teilchen mit Durchmessern der Größenordnung 20

¹ ELMORE, W. C.: Phys. Rev. **54**, 1092 (1938).

² NÉEL, L.: Ann. Geophys. **5**, 99 (1949). — C. R. Acad. Sci., Paris **228**, 664 (1949). — Rev. Mod. Phys. **25**, 293 (1953).

³ HENNING, W., u. E. VOGT: Z. Naturforsch. **12a**, 754 (1957).

bis 100 Å dieselbe Temperaturabhängigkeit besitzt wie in Blockmaterial, d.h. in großen Kristallen desselben Materials. Eine solche Annahme erschien zunächst insbesondere durch die ausgezeichneten Untersuchungen von MAYER und VOGT⁴ an Eisenamalgalen und in gewisser Hinsicht auch durch die Messungen von CRITTENDEN und HOFFMAN⁵ an dünnen Nickelschichten in Frage gestellt. Nach den genannten Messungen erhält man nämlich den Eindruck, als ob die Sättigungsmagnetisierung kleiner Teilchen bzw. dünner Schichten, insbesondere bei tiefen Temperaturen, sehr viel steiler abfiele und damit eine prinzipiell andere Temperaturabhängigkeit hätte als in Blockmaterial.

Neuere Untersuchungen von BEAN und JACOBS⁶ an Eisenamalgalen und von BECKER⁷ an einer ausscheidungsfähigen Kupfer-Kobalt-Legierung beweisen zwar für einen gewissen Temperaturbereich das Gegenteil. Sie zeigen, daß I_s in Eisen- bzw. Kobaltpartikeln mit einem mittleren Durchmesser der Größenordnung 30 Å zwischen 77 und 200° K bzw. 77 und 300° K praktisch konstant bleibt wie in Blockmaterial. Eine über diesen relativ schmalen Temperaturbereich hinausreichende, allgemeine Aussage über die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung in kleinen ferromagnetischen Teilchen kann jedoch auch aus diesen Messungen nicht gewonnen werden.

In der vorliegenden Arbeit wird nunmehr die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung einer superparamagnetischen Legierung mit ferromagnetischen Partikeln eines mittleren Durchmessers von 23 Å im Temperaturbereich von $0,38\Theta$ bis $0,93\Theta$ (Θ = Curie-Temperatur) bestimmt. Es ergibt sich, daß die reduzierte Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung denselben Verlauf hat wie für Blockmaterial, während die Curie-Temperatur gegenüber Blockmaterial stark erniedrigt ist.

Unter Verwendung dieses Ergebnisses kann die Temperaturabhängigkeit der bei verschiedenen konstanten Feldstärken gemessenen Magnetisierung der Legierung berechnet werden.

Schließlich wird gezeigt, daß die Verallgemeinerung des hier an einer speziellen superparamagnetischen Legierung gewonnenen Resultats mit allen früheren Messungen an superparamagnetischen Stoffen verträglich ist.

§ 2. Superparamagnetismus

In einem hinreichend kleinen ferromagnetischen Einkristall können sich aus energetischen Gründen keine Blochwände mehr ausbilden⁸.

⁴ MAYER, A., u. E. VOGT: Z. Naturforsch. **7a**, 334 (1952).

⁵ CRITTENDEN, E. C., u. R. W. HOFFMAN: Rev. Mod. Phys. **25**, 310 (1953). — J. Phys. Rad. **17**, 270 (1956).

⁶ BEAN, C. P., u. I. S. JACOBS: J. Appl. Phys. **27**, 1448 (1956).

⁷ BECKER, J. J.: J. Metals **9**, 59 (1957).

⁸ KITTEL, CH.: Phys. Rev. **70**, 956 (1946). — Rev. Mod. Phys. **21**, 541 (1949).

Die spontane Magnetisierung hat dann im Mittel, d.h. abgesehen von schwachen örtlichen Richtungsschwankungen infolge von Gitterstörungen, im gesamten Kristall einheitliche Richtung.

Infolge thermischer Schwankungen ist jedoch, wie NEEL² gezeigt hat, die Richtung der spontanen Magnetisierung in einem solchen sog. Eindomänenpartikel zeitlich nicht konstant. Es besteht auch ohne Einwirkung eines äußeren Feldes eine endliche, im wesentlichen von dem Kristallvolumen, der magnetischen Anisotropie des Teilchens und der Temperatur abhängige Wahrscheinlichkeit für spontane Umkehr der Magnetisierungsrichtung. Die Relaxationszeit dieses Vorgangs ist nach NEEL² näherungsweise durch einen Ausdruck der Form $\tau_0 \approx f(v/T) \times \exp(vH_c I_s / 2kT)$ gegeben. Hierin bedeutet H_c die Koerzitivkraft eines Teilchens bei Abwesenheit thermischer Schwankungen als Maß für seine magnetische Anisotropie; I_s ist seine spontane Magnetisierung. Wegen des Exponentialfaktors ist τ_0 außerordentlich rasch mit dem Kristallvolumen v und der Temperatur T veränderlich. So findet man beispielsweise für Eisenteilchen bei Raumtemperatur mit $H_c = 1000$ Oe für ein Teilchenvolumen $v = 2 \cdot 10^{-18}$ cm³ die Relaxationszeit $\tau_0 \approx 10^9$ sec $\approx 3 \cdot 10^5$ Std und bereits für das halbe Teilchenvolumen $v = 1 \cdot 10^{-18}$ cm³ nur noch eine Relaxationszeit $\tau_0 \approx 10^{-1}$ sec.

Das beobachtete magnetische Verhalten einer Gruppe ferromagnetischer Eindomänenpartikel hängt von dem Verhältnis der für eine Messung benötigten Zeit t_0 zu der Relaxationszeit τ_0 ab. Ist $t_0 \gg \tau_0$, dann stellt sich infolge der thermischen Schwankungen nach vorhergehender Sättigung im Feld null schon vor Beendigung der Messung der energetisch günstigste, pauschal unmagnetische Zustand, d.h. die Remanenz Null ein. Durch die Bedingung $t_0 \gg \tau_0$ ist also bei vorgegebener Temperatur eine obere Grenze v_p des Teilchenvolumens gegeben derart, daß die Magnetisierungskurve einer Gruppe von kleineren Teilchen hysteresefrei ist. Stoffe, die aus so kleinen, durch eine unmagnetische Zwischensubstanz magnetisch gegeneinander isolierten, ferromagnetischen Teilchen bestehen, werden als superparamagnetisch⁹ bezeichnet.

Die untere Größengrenze der für die vorliegenden Betrachtungen überhaupt in Frage kommenden Teilchen ist durch die Bedingung gegeben, daß in den Teilchen noch spontane Magnetisierung besteht. Die Curie-Temperatur eines ferromagnetischen Kristalls ist, wie später noch näher ausgeführt werden wird, von dessen Größe abhängig. Die untere Größengrenze ist also durch die Forderung gegeben, daß die Curie-Temperatur oberhalb der Meßtemperatur liegen muß.

Superparamagnetismus wurde bisher vor allem an Eisen- und Kobalt-amalgamen^{3,4,6} sowie an ausscheidungs-fähigen Kupfer-Kobalt-Legie-

⁹ BEAN, C. P.: J. Appl. Phys. **26**, 1381 (1955).

rungen mit ungefähr 2% Co^{7,10,11} und neuerdings auch an Nickel-Mangan-Legierungen mit mehr als 25% Mn¹² beobachtet. Die letztgenannten Legierungen sind im geordneten Zustand stark ferromagnetisch, im ungeordneten Zustand dagegen paramagnetisch¹³. Da sich die Ordnung von Keimen ausgehend bildet¹², erhält man zu Beginn der Ordnungseinstellung in einer ungeordneten und daher paramagnetischen Matrix sehr kleine, geordnete, ferromagnetische Bereiche, die sich superparamagnetisch verhalten.

§ 3. Die Magnetisierungskurve superparamagnetischer Legierungen

ELMORE¹ hat gezeigt, daß sich kolloid gelöste Fe₃O₄-Partikel im Magnetfeld wie ein klassisches paramagnetisches Gas verhalten, das aus „Riesenmolekülen“ mit dem magnetischen Moment $\mu = v I_s$ besteht.

Die in flüssigen Suspensionen durch die Brownsche Bewegung der Partikel bedingte Hysteresefreiheit der Magnetisierungskurve ist nach der oben erläuterten Theorie von NEEL auch bei einer Gruppe fest eingebetteter, hinreichend kleiner Teilchen (Ausscheidungen in Legierungen, gefrorene Amalgame) gegeben, weil die spontane Magnetisierung selbst eine Art Brownsche Bewegung ausführt. Man hat aber hier bei der Berechnung der Magnetisierungskurve die magnetische Anisotropie der Teilchen zu berücksichtigen⁹, denn bei einem fest eingebetteten Teilchen mit endlicher Anisotropie sind im zeitlichen Mittel nicht alle Richtungen der spontanen Magnetisierung gleich wahrscheinlich.

Für äußere Felder, die groß gegen das Anisotropiefeld der Teilchen sind, kann jedoch die Magnetisierungskurve auch für Legierungen in erster Näherung durch die Langevin-Funktion mit der Quantenzahl ∞ dargestellt werden. Bei äußeren Feldern von der Größenordnung des Anisotropiefeldes der Teilchen sind dagegen merkliche Abweichungen der Meßergebnisse von den folgenden Rechnungen zu erwarten.

Nimmt man zunächst einheitliches Teilchenvolumen v an, so lautet die Gleichung der Magnetisierungskurve in hinreichend hohen Feldern

$$\tilde{I}/\tilde{I}_s = \operatorname{ctgh} \alpha - 1/\alpha = L(\alpha) \quad (1)$$

mit $\alpha = \mu H/kT$, $\mu = v I_s$ und $\tilde{I}_s = V_f I_s/V$. Hierbei bedeuten \tilde{I} bzw. \tilde{I}_s die Magnetisierung bzw. Sättigung der Legierung und I_s die spontane Magnetisierung der reinen ferromagnetischen Substanz. V_f/V ist der Volumanteil der ferromagnetischen Ausscheidungen.

¹⁰ KNAPPWOST, A.: Naturwiss. **42**, 459 (1955).

¹¹ WEIL, L., u. Mlle L. GRUNER: C. R. Acad. Sci., Paris **243**, 1629 (1956).

¹² HAHN, R., u. E. KNELLER: Z. Metallkde **49**, 426 (1958).

¹³ KAYA, S., u. A. KUSSMANN: Z. Physik **72**, 293 (1931).

Im allgemeinen ist das Volumen der einzelnen Teilchen nicht einheitlich, sondern streut stark. Für eine Rechteckverteilung des Volumenanteile $\varphi(v) dv$ von Teilchen mit einem Volumen zwischen v und $v + dv$ entsprechend Fig. 1 mit dem mittleren Teilchenvolumen v_0 und der Streubreite $2bv_0$ ist die Magnetisierungskurve noch in geschlossener Form darstellbar. Bei Vernachlässigung der magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen ergibt sich mit $L(\alpha)$ aus Gl. (1) und $\alpha = v_0 I_s H / kT$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\tilde{I}}{\tilde{I}_s} &= \frac{1}{2b\alpha} \int_{\alpha'=\alpha(1-b)}^{\alpha'=\alpha(1+b)} L(\alpha') \cdot d\alpha' \\ &= \frac{1}{2b\alpha} \ln \left\{ \frac{(1-b) \sinh [\alpha(1+b)]}{(1+b) \sinh [\alpha(1-b)]} \right\} = L^*(\alpha). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Für große α (solange $\alpha(1-b) > 2,5$ ist) erhält man die Näherung

$$\frac{\tilde{I}}{\tilde{I}_s} = 1 - \frac{1}{2b\alpha} \ln \left\{ \frac{1+b}{1-b} \right\} = 1 - \frac{C}{\alpha} \quad (2a)$$

und für kleine α (solange $\alpha(1+b) < 1$ ist) die Näherung

$$\frac{\tilde{I}}{\tilde{I}_s} = \frac{\alpha}{3}. \quad (2b)$$

Die Gln. (2a) und (2b) werden identisch mit den von BECKER⁷ angegebenen Gleichungen, wenn man dort V_1 durch $v_0(1-b)$ und V_2 durch $v_0(1+b)$ ersetzt. Die Näherung für kleine α , also schwache Felder, ist für magnetisch voneinander unabhängige Teilchen mit einachsiger Anisotropie beliebiger Größe und statistischer Orientierungsverteilung streng richtig.

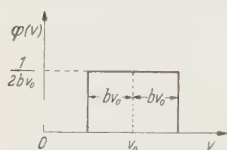


Fig. 1. Angenommene Rechteckverteilung der Teilchenvolumina

Die in den Gln. (2) vorkommenden Konstanten \tilde{I}_s und b sowie das mittlere Teilchenmoment $v_0 I_s$ können experimentell z.B. in folgender Weise bestimmt werden: Man trägt für hinreichend hohe Felder die Magnetisierung \tilde{I} als Funktion von $1/H$ bei konstanter Temperatur auf und gewinnt daraus \tilde{I}_s entsprechend Gl. (2a) durch lineare Extrapolation auf $1/H = 0$. Hiermit ergibt sich aus der Anfangssteigung der Magnetisierungskurve nach Gl. (2b) das mittlere Teilchenmoment $\mu = v_0 I_s$, und dies liefert schließlich, in Gl. (2a) eingesetzt, mit der gemessenen Steigung $C \tilde{I}_s kT / v_0 I_s$ der Geraden $\tilde{I}(1/H)$ in hohen Feldern die Konstante C und damit die Streubreite b . Es bleibt, wie schon eingangs erwähnt, lediglich die Frage offen, welchen Wert man für I_s einzusetzen hat, um schließlich das mittlere Teilchenvolumen v_0 zu erhalten. Diese Frage wird in den folgenden Abschnitten geklärt werden.

Obwohl eine Rechteckverteilung von v im allgemeinen sicher nur eine schlechte Annäherung der tatsächlich gegebenen Verteilungsfunktion darstellt und ferner die Anisotropie der Teilchen vernachlässigt wurde, gibt Gl. (2) die gemessenen Magnetisierungskurven der hier untersuchten Legierungen praktisch innerhalb der Meßgenauigkeit wieder. Dies zeigt beispielsweise Fig. 2 für eine von 1000°C abgeschreckte und anschließend 20 Std bei 480°C getemperte Nickel-Mangan-Legierung mit 29,3 At.-% Mn mit den Konstanten $\tilde{I}_s = 450\text{ cgsE}$, $v_0 = 20,1 \cdot 10^{-21}\text{ cm}^3$ und $b = 0,65$. Es kann allerdings nicht ohne weiteres entschieden werden, ob der mit der Annahme einer Rechteckverteilung gemachte Fehler unter Umständen durch die Vernachlässigung der Anisotropie der Teilchen zum Teil kompensiert wird. Vergleichsweise ist die für einheitliches Teilchenvolumen gültige Langevin-Funktion $L(\alpha)$ [s. Gl. (1)] mit gleicher Anfangssteigung wie die modifizierte Langevin-Funktion ebenfalls in Fig. 2 eingezeichnet.

Die tatsächliche Verteilungsfunktion der Teilchenvolumina kann in bekannter Weise^{3,11} aus der Temperaturabhängigkeit der Remanenz ermittelt werden.

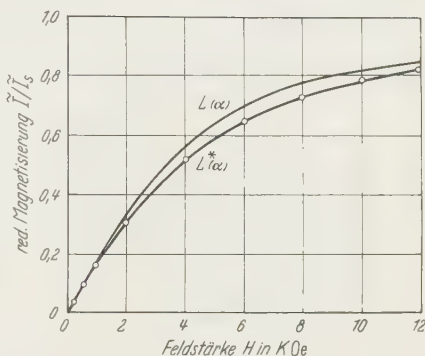


Fig. 2. Magnetisierungskurve einer superparamagnetischen Nickel-Mangan-Legierung. $\circ \circ \circ$ Gemessene Werte, $L^*(\alpha)$ = modifizierte Langevin-Funktion berechnet nach Gl. (2), $L(\alpha)$ = Langevin-Funktion mit gleicher Anfangssteigung wie $L^*(\alpha)$ berechnet nach Gl. (1) (die Zahlwerte der Konstanten sind im Text angegeben)

§ 4. Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Teilchengröße

Fig. 3 zeigt die von FRICKE¹⁴ gemessene Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung \tilde{I}_s von der Legierung 62 Cu, 6 Fe, 32 Ni nach dem Abschrecken von 800°C sowie in verschiedenen Alterungszuständen. Die Legierung verhält sich ferromagnetisch. \tilde{I}_s konnte deshalb nach einer von WEISS und FORRER¹⁵ angegebenen Methode bestimmt werden, wobei für $\tilde{I}/\tilde{I}_{s0} = \text{const } H$ gegen T aufgetragen und durch Extrapolation des bei hohen Feldern bestehenden, linearen Verlaufs von $H(T)$ auf $H = 0$ diejenige Temperatur bestimmt wird, für welche $\tilde{I}/\tilde{I}_{s0} = \tilde{I}_s/\tilde{I}_{s0}$ ist.

BIEDERMANN und KNELLER¹⁶ haben gezeigt, daß sich Legierungen dieser und ähnlicher Zusammensetzung bereits während des Abschreckens

¹⁴ KNELLER, E., u. H. FRICKE: Unveröffentlicht.

¹⁵ WEISS, P., u. R. FORRER: Ann. Phys. Paris **5**, 153 (1926).

¹⁶ BIEDERMANN, E., u. E. KNELLER: Z. Metallk. **47**, 760 (1956).

vollständig in eine unmagnetische kupferreiche und eine ferromagnetische eisen-nickelreiche Phase entmischen, wobei die eisen-nickelreiche Phase in sehr feindisperser Form in der kupferreichen Matrix verteilt ist. Während der Alterung (Glühung bei 600°C) ändert sich die Zusammensetzung der beiden Phasen praktisch nicht. Es nimmt lediglich die Teilchengröße der ferromagnetischen Gefügebestandteile zu, und, wie Fig. 3 zeigt, steigt parallel dazu die Curie-Temperatur an. Sie erreicht bei einer Dicke der plattenförmigen Ausscheidungen von etwa 100 bis 200 Å einen Grenzwert, welcher der Curie-Temperatur von Blockmaterial mit der Zusammensetzung der ferromagnetischen Phase entspricht.

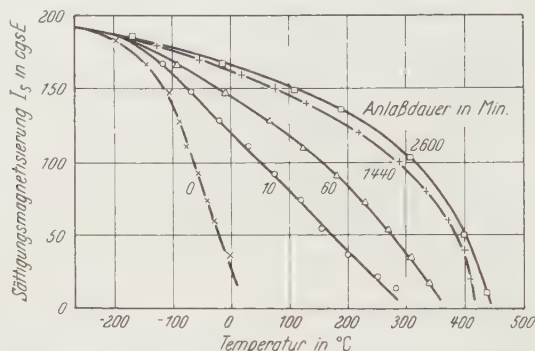


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung der Legierung 6% Fe, 32% Ni, 62% Cu nach dem Abschrecken von 800°C und nachfolgender Alterung bei 600°C

Die Messungen in Fig. 3 können somit als ein direkter Beweis dafür angesehen werden, daß die Curie-Temperatur kleiner ferromagnetischer Ausscheidungen in ganz ähnlicher Weise von der Teilchengröße (genauer wahrscheinlich vom kleinsten Durchmesser der Ausscheidungen) abhängt wie nach den Messungen von CRITTENDEN und HOFFMAN⁵ die Curie-Temperatur dünner ferromagnetischer Schichten von der Schichtdicke.

§ 5. Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung in kleinen ferromagnetischen Teilen

Da nach dem Ergebnis des vorhergehenden Abschnitts offenbar feststeht, daß die Curie-Temperatur ferromagnetischer Kristalle unterhalb eines Teilchendurchmessers von etwa 100 bis 200 Å von der Teilchengröße abhängig wird und dann mit abnehmender Teilchengröße rasch abnimmt, hat die spontane Magnetisierung in entsprechend kleinen Teilchen auf jeden Fall eine andere Temperaturabhängigkeit als in Blockmaterial. Die Curie-Temperatur θ kann jedoch ohne weiteres gemessen werden, und es ist daher nur wesentlich festzustellen, welchen Verlauf

die reduzierte spontane Magnetisierung I_s/I_{s0} (I_{s0} ist die absolute Sättigungsmagnetisierung der reinen ferromagnetischen Substanz) in kleinen Teilchen als Funktion der reduzierten Temperatur T/Θ hat.

Wir setzen $I_s = \varepsilon(T) I_{s0}$, wobei mit $\varepsilon(T)$ eine zunächst unbekannte Funktion bezeichnet wird, welche die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung in kleinen Teilchen beschreibt. Ferner setzen wir $\alpha = v_0 \varepsilon(T) I_{s0} H/kT = \varepsilon(T) \alpha_0$. Schließlich ist wegen $\tilde{I}_s = I_s V_f/V$ auch $\tilde{I}_s = \varepsilon(T) \tilde{I}_{s0}$ (\tilde{I}_{s0} = absolute Sättigung der Legierung). Damit erhält Gl. (2) die Form

$$\frac{\tilde{I}}{\tilde{I}_{s0}} = \frac{1}{2b\alpha_0} \ln \left\{ \frac{(1-b) \sinh [\alpha_0 \varepsilon(T) \cdot (1+b)]}{(1+b) \sinh [\alpha_0 \varepsilon(T) \cdot (1-b)]} \right\} \quad (3)$$

mit

$$\alpha_0 = v_0 I_{s0} H/kT. \quad (3a)$$

Da stets eine gewisse Streubreite der Teilchengrößen besteht und ferner die Curie-Temperatur von der Teilchengröße abhängt, sind auch b und v_0 in geringem Maße von der Temperatur abhängig, denn mit steigender Temperatur wird schließlich der Curie-Punkt der kleinsten Teilchen überschritten, und diese nehmen dann an dem Superparamagnetismus nicht mehr teil. Ferner stellen aus denselben Gründen die gemessenen Werte der Sättigung I_s und der Curie-Temperatur Θ nur Mittelwerte über Sättigung und Curie-Temperatur von vielen Teilchen mit unterschiedlicher Größe dar. Der Einfluß dieser Gegebenheiten auf die vorliegenden Betrachtungen hängt wesentlich von der Streubreite b der Verteilungsfunktion und von der Temperatur ab. Er ist jedoch bei nicht allzu großer Streubreite der Teilchenvolumina und für Temperaturen, die hinreichend weit unterhalb der mittleren Curie-Temperatur liegen ($T < 0,8 \Theta$), offenbar gering und wird im folgenden vernachlässigt. Merkliche Abweichungen der tatsächlichen Verhältnisse von unserer vereinfachten Betrachtungsweise sind erst in der Nähe der mittleren Curie-Temperatur zu erwarten. Dort müssen die vorstehend ausgeführten Rechnungen in der oben angedeuteten Weise verfeinert werden, wozu jedoch eine genaue Kenntnis der Verteilungsfunktion der Teilchenvolumina sowie der Teilchengrößenabhängigkeit der Curie-Temperatur erforderlich ist.

Zu tiefen Temperaturen hin ist die Gültigkeit der vorliegenden Betrachtungen durch diejenige Temperatur begrenzt, bei welcher die größten Teilchen das kritische Volumen v_f für superparamagnetisches Verhalten überschreiten. Dies wird zunächst an einem „Kriechen“ der Magnetisierung (wenn τ_0 die Größenordnung der Meßzeit erreicht) und bei noch tieferen Temperaturen an dem Auftreten einer endlichen Remanenz bzw. Hysterese merkbar.

Die Nickel-Mangan-Legierung mit der Zusammensetzung Ni_3Mn enthält bereits nach dem Abschrecken von 1000°C eine große Zahl sehr kleiner, geordneter und daher ferromagnetischer Bereiche in ungeordneter unmagnetischer Matrix und verhält sich in diesem Zustand zwischen der Temperatur der flüssigen Luft und Raumtemperatur rein superparamagnetisch. Die Konstanten der Legierung sind $\tilde{I}_{s0} = 220\text{ cgsE}$, $v_0 = 6,3 \cdot 10^{-21}\text{ cm}^3$, $b = 0,9$ und $\alpha_0 = 5 \cdot 10^{-2}\text{ H/T}$. Für die

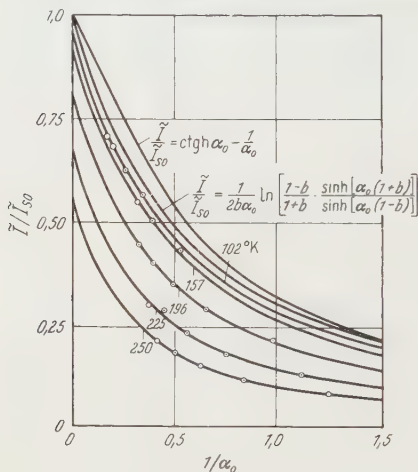


Fig. 4

Fig. 4. Reduzierte Magnetisierung \tilde{I}/\tilde{I}_{s0} als Funktion von $1/\alpha_0$. $\circ \circ \circ$ Meßwerte, gemessen an einer superparamagnetischen Nickel-Mangan-Legierung bei fünf verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Feldstärken zwischen 4000 und 12000 Oe. Die ausgezogenen Kurven sind nach Gl. (3) berechnet, wobei der Kurvenverlauf für jede Temperatur mit konstantem Parameterwert $\varepsilon(T)$ den Meßwerten optimal angepaßt wurde. Vergleichsweise sind ferner die nach Gl. (1) bzw. Gl. (3) jeweils für $\varepsilon(T) = 1$ berechneten Funktionen \tilde{I}/\tilde{I}_{s0} von $1/\alpha_0$ eingezeichnet

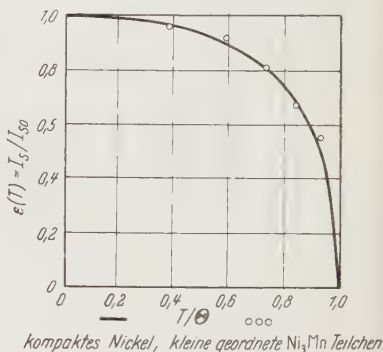


Fig. 5

Fig. 5. Die aus Fig. 4 ermittelten $\varepsilon(T) = \tilde{I}_s/\tilde{I}_{s0}$ -Werte als Funktion der reduzierten Temperatur T/Θ . Die ausgezogene Kurve gibt die von P. WEISS und R. FORRER¹⁶ gemessene, reduzierte Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung von Nickel-Blockmaterial wieder

absolute Sättigung des reinen Ferromagnetikums wurde der aus verschiedenen Messungen extrapolierte Wert $\tilde{I}_{s0} \approx 1100\text{ cgsE}$ eingesetzt. Die mittlere Curie-Temperatur beträgt 270°K .

In Fig. 4 sind die an dieser Legierung bei fünf verschiedenen Temperaturen unter verschiedenen Feldstärken zwischen 4000 und 12000 Oe gemessenen Werte \tilde{I}/\tilde{I}_{s0} als Funktion von $1/\alpha_0$ dargestellt. Die eingezeichneten Kurven wurden nach Gl. (3) für jede Temperatur T mit demjenigen konstanten Parameterwert $\varepsilon(T)$ berechnet, der die Kurve den Meßpunkten optimal anpaßt. Der Verlauf der gemessenen Werte wird durch die berechneten Kurven bis 250°K , d.h. bis $T/\Theta = 0,93$ tatsächlich innerhalb der Meßgenauigkeit wiedergegeben.

Die in dieser Weise ermittelten $\varepsilon(T) = \tilde{I}_s/\tilde{I}_{s0}(T)$ -Werte sind in Fig. 5 als Funktion der reduzierten Temperatur T/Θ dargestellt. Sie liegen

innerhalb der Genauigkeit des Bestimmungsverfahrens auf der von WEISS und FORRER¹⁵ gemessenen, reduzierten Magnetisierungs-Temperatur-Kurve für Nickel-Blockmaterial. Damit ist (jedenfalls für die untersuchte superparamagnetische Legierung) nachgewiesen worden, daß die reduzierte Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung von ferromagnetischen Teilchen des mittleren Volumens $v = 6,3 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$ entsprechend einem Durchmesser von 23 \AA (bei Annahme kugelförmiger Teilchen) dieselbe Form hat wie für Blockmaterial. Lediglich die Curie-Temperatur ist stark erniedrigt. Sie beträgt für die einheitlich ferneordnete Ni_3Mn -Legierung etwa 740° K , für Ni_3Mn -Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 23 \AA dagegen nur noch 270° K^* .

Zusammenfassend gilt der Satz: Die Curie-Temperatur kleiner ferromagnetischer Teilchen wird unterhalb einer gewissen Teilchengröße (kleinster Durchmesser etwa 100 bis 200 \AA) von der Teilchengröße abhängig und nimmt mit dieser ab, während die reduzierte Temperaturabhängigkeit $\frac{I_s}{I_{s0}}(T/\Theta)$ der spontanen Magnetisierung in kleinen Teilchen (bis herunter zu Teilchendurchmessern von etwa 20 \AA) denselben Verlauf hat wie in Blockmaterial.

Dies ist zwar eine bisher unbewiesene Verallgemeinerung der vorläufig nur an speziellen Legierungen gewonnenen Resultate. Jedoch sind alle dem Verfasser bekannten Meßergebnisse an superparamagnetischen Substanzen damit verträglich. So haben beispielsweise BEAN und JACOBS⁶ festgestellt, daß die spontane Magnetisierung von 30 bis 45 \AA -Teilchen in einem frisch bereiteten Eisenamalgam zwischen 77 und 200° K praktisch konstant bleibt. Der eindeutige Beweis dafür ist, daß sich die gemessene Magnetisierung I als Funktion von H/T auftragen für beide Temperaturen auf ein und derselben Kurve bewegt, denn nach Gl. (3) ist für $\varepsilon(T) = \text{const}$ die Magnetisierung I eine eindeutige Funktion von H/T .

Die Curie-Temperatur von Eisen-Blockmaterial ist $\Theta_B = 1043^\circ \text{ K}$. Nimmt man an, die mittlere Curie-Temperatur des Amalgams (etwa entsprechend 37 \AA -Teilchen) sei $\Theta_K = 0,5 \Theta_B \approx 500^\circ \text{ K}^{**}$, so ist $77^\circ \text{ K} =$

* Das Verhältnis der Curie-Temperaturen ist also $270/740 = 0,365$. Praktisch dasselbe Verhältnis ergibt sich aus den Messungen von CRITTENDEN und HOFFMAN⁵ für die Curie-Temperatur einer etwa 20 \AA dicken Nickelschicht ($\Theta \approx 235^\circ \text{ K}$) zu der Curie-Temperatur von Nickel-Blockmaterial ($\Theta \approx 630^\circ \text{ K}$). Es erscheint jedoch nicht gerechtfertigt, aus dieser unter Umständen rein zufälligen Übereinstimmung auf ein quantitativ vergleichbares Verhalten dünner Schichten und kleiner Teilchen zu schließen, wiewohl nach allen bisher vorliegenden Messungen in beiden Fällen eine auffallende Ähnlichkeit der magnetischen Eigenschaften besteht.

** Die Curie-Temperatur des Amalgams im Tieftemperaturzustand kann nicht gemessen werden, weil das frisch bereitete Amalgam bereits oberhalb Raumtemperatur sehr rasch altert. Der Wert $\Theta_K = 0,5 \Theta_B$ für 37 \AA -Teilchen ist jedoch, wie ein Vergleich mit Messungen an anderen Werkstoffen zeigt, eher zu niedrig als zu hoch angenommen.

$0,15 \Theta_K$ und $200^\circ \text{K} = 0,4 \Theta_K$. Der Unterschied der spontanen Magnetisierung I_s bei diesen beiden Temperaturen ist nach Fig. 5 etwa 3%. Das heißt aber, daß I_s von 77 bis 200°K trotz der Curie-Temperaturerniedrigung um 50% innerhalb der Meßgenauigkeit der Arbeit von BEAN und JACOBS als konstant angesehen werden kann. Dasselbe gilt für die von BECKER⁷ nachgewiesene Konstanz der spontanen Magnetisierung von feinsten Kobaltausscheidungen in Kupfer zwischen 77 und 300°K (Test 6 der genannten Arbeit, mittlerer Teilchendurchmesser etwa 30 \AA). Denn nimmt man wiederum $\Theta_K = 0,5 \Theta_B$ an, so ergibt sich mit $\Theta_B = 1420^\circ \text{K}$ für Kobalt-Blockmaterial, daß $77^\circ \text{K} = 0,11 \Theta_K$ und $300^\circ \text{K} = 0,42 \Theta_K$ ist.

§ 6. Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung einer superparamagnetischen Legierung bei konstanter Feldstärke

Die Temperaturabhängigkeit $\tilde{I}(T)_{H=\text{const}}$ der Magnetisierung eines superparamagnetischen Stoffs kann für hinreichend hohe Feldstärken unmittelbar aus Gl. (3) berechnet werden, wobei nach den Ergebnissen

des vorhergehenden Abschnitts für $\varepsilon(T)$ die Temperaturabhängigkeit der reduzierten Magnetisierung von Blockmaterial mit der entsprechenden Curie-Temperatur einzusetzen ist.

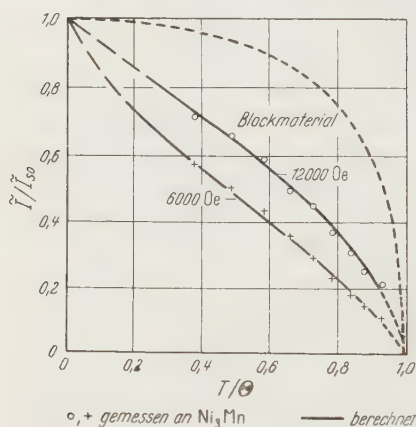


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung bei konstanter Feldstärke in reduzierten Koordinaten. +, \circ Meßwerte bei 6000 bzw. 12000 Oe für dieselbe superparamagnetische Nickel-Mangan-Legierung wie in Fig. 4; — berechnet nach Gl. (3); — — gemessen an Nickel-Blockmaterial bei 3000 Oe

In Fig. 6 ist die an der bereits erwähnten Legierung Ni_3Mn gemessene Temperaturabhängigkeit von \tilde{I}/\tilde{I}_{s0} für die Feldstärken 6000 und 12000 Oe wiedergegeben. Die eingezeichneten Kurven wurden nach Gl. (3) mit den in § 5 gegebenen Konstanten dieser Legierung sowie mit den $\varepsilon(T)$ Werten von Nickel-Blockmaterial berechnet. Sie stimmen mit den Meßwerten gut überein. Bei schwächeren Feldern und tiefen Temperaturen ergeben sich dagegen systematische Abweichungen der berechneten von den gemessenen Kurven. Diese sind wahrscheinlich im wesentlichen auf die in der Rechnung vernachlässigte Anisotropie der Teilchen sowie auf die ebenfalls vernachlässigten magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen zurückzuführen.

Nach Fig. 6 unterscheiden sich die $\tilde{I}(T)_{H=\text{const}}$ -Kurven kleiner Teilchen durch eine viel schwächere Krümmung und vor allem durch einen

steilen Abfall der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen in sehr charakteristischer Weise* von der in Fig. 6 gestrichelt eingezeichneten $I(T)_{H=\text{const}}$ -Kurve von Nickel-Blockmaterial bei 3000 Oe. Man überlegt sich leicht, daß die Krümmung der $\tilde{I}(T)_{H=\text{const}}$ -Kurven kleiner Teilchen von der Feldstärke und der Teilchengröße abhängt und mit beiden zunimmt.

Trägt man für die vorliegende Nickel-Mangan-Legierung die Magnetisierung \tilde{I} als Funktion von $1/H$ für verschiedene Temperaturen auf und extrapoliert diese Kurven etwa zwischen den Feldstärken 4000 und 6000 Oe linear auf die Feldstärke ∞ , dann ergibt sich, wie man anhand der Fig. 4 ohne weiteres nachprüft, für die Temperaturabhängigkeit der so erhaltenen Magnetisierungswerte \tilde{I}_{ex} der in Fig. 7 dargestellte Verlauf, welcher der bei konstanter Feldstärke gemessenen Kurve sehr ähnlich ist. Insbesondere überlegt man sich, daß die Magnetisierung \tilde{I}_{ex} bei tiefen Temperaturen um

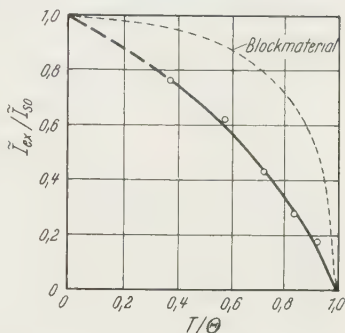


Fig. 7. Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung $\tilde{I}_{\text{ex}}/\tilde{I}_{s0}$, welche man durch lineare Extrapolation der Kurven $\tilde{I}/\tilde{I}_{s0}(1/\alpha_0)$ in Fig. 4 zwischen den, den Feldstärken 4000 und 6000 Oe entsprechenden $1/\alpha_0$ -Werten auf $1/\alpha_0 = 0$ erhält

so steiler abfällt, je kleiner die Teilchen sind, denn die \tilde{I}_{ex} -Werte liegen, wie man aus Fig. 4 entnehmen kann, bei gleichen Extrapolationsfeldstärken gegenüber den tatsächlichen Sättigungswerten \tilde{I}_s um so tiefer, je kleiner das mittlere Teilchenvolumen v_0 ist. In dieser Weise ist schließlich die von MAYER und VOGT⁴ (s. dort Abb. 5) für verschieden gealterte Eisenamalgame auf dem oben beschriebenen Weg (s. Abb. 3 der Arbeit von MAYER und VOGT⁴) ermittelte „anomale Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung kleiner Teilchen“ zu verstehen.

* Die hier für 23 Å Ni_3Mn -Teilchen berechneten und gemessenen Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die von CRITTENDEN und HOFFMAN⁵ ebenfalls bei konstanter Feldstärke gemessene Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung sehr dünner Nickelschichten. Dies kann möglicherweise damit begründet werden, daß sich in sehr dünnen aufgedampften Metallschichten die einzelnen Körner magnetisch ähnlich verhalten wie magnetisch gegeneinander isolierte Teilchen, wobei die kleinsten Körner Superparamagnetismus liefern.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Das γ -Spektrum des RaD und der Faktor der inneren Umwandlung beim 46,5 keV-Übergang des $^{210}_{83}\text{Bi}$

Von

INGRID YVONNE KRAUSE

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 29. Juli 1958)

Messungen mit einem NaJ-Szintillationsspektrometer ergaben, daß bei $4,05 \pm 0,08\%$ der RaD-Zerfälle unkonvertierte 46,5 keV-Quanten ausgesandt werden. Damit und mit L -Konversionsprozessen bei $63 \pm 3\%$ der Zerfälle erhält man für den Faktor der inneren Umwandlung in der L -Schale $\alpha_L = 15,6 \pm 0,8$. Der gemessene Wert liegt etwas höher als die für M1-Übergänge und einen Kern vom Radius $R = 1,2 \cdot 10^{-13} \cdot A^{\frac{1}{3}} \text{ cm}$ berechneten Faktoren.

Es konnte gezeigt werden, daß das RaD außer der 46,5 keV-Strahlung keine weiteren Quanten mit einer Energie um 30 keV aussendet. Ihre Intensität müßte geringer sein als $4 \cdot 10^{-5}$ Quanten pro RaD-Zerfall.

I. Einleitung

Für Faktoren der inneren Umwandlung liegen jetzt theoretische Werte vor, die von SLIV u. Mitarb.^{1,2} und von ROSE u. Mitarb.³ unter Berücksichtigung der Kernaussdehnung berechnet wurden. Um die Leistungsfähigkeit der Theorie zu prüfen, sind genaue Messungen der Konversionskoeffizienten für reine Übergänge interessant.

Bei der 46,5 keV-Strahlung des RaD-E handelt es sich um einen reinen M1-Übergang. Das gemessene Verhältnis der $L_1:L_2:L_3$ -Konversionskoeffizienten⁴ ist charakteristisch für M1-Strahlung. Der Spin des Grundzustands von $^{210}_{83}\text{Bi}$ wurde von SMITH⁵ zu $I=1$ bestimmt. Für den Spin des angeregten Niveaus folgt daraus und aus Betrachtungen über den RaD- β -Zerfall $I=0^{5,6}$. Damit ist eine Beimischung von $E2$ -Strahlung ausgeschlossen. Die Lebensdauer des angeregten Niveaus, gemessen wurde $\tau < 3 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$ ⁷, weicht nicht stark von der nach der Weisskopf-Formel berechneten ab. Der Einfluß der zusätzlichen Kernmatrixelemente auf den Konversionskoeffizienten sollte

¹ SLIV, L. A., u. M. A. LISTENGARTEN: Zur. Eksp. Teoret. Fiz. **22**, 29 (1952).

² SLIV, L. A., u. I. M. BAND: Konversionskoeffizienten für die K -Schale. Private Mitteilung.

³ ROSE, M. E., G. H. GOERTZEL u. C. SWIFT: Private Mitteilung.

⁴ WU, C. S., F. BOEHM u. E. NAGLE: Phys. Rev. **91**, 319 (1953).

⁵ WU, C. S.: In K. SIEGBAHN: Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy. Amsterdam 1955.

⁶ ROSE, M. E., u. R. K. OSBORN: Phys. Rev. **93**, 1315 (1954).

⁷ LEWIS, G. M.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **68**, 735 (1955).

deshalb nicht groß sein^{8,9}. Ziel der vorliegenden Arbeit war eine möglichst genaue Messung des L -Konversionskoeffizienten.

II. Meßmethode

Die Versuchsanordnung ist ausführlich in einer früheren Arbeit¹⁰ beschrieben worden. Gemessen wurde die Intensität der unkonvertiert ausgesandten γ -Quanten N_γ mit einem 2 mm dicken NaJ-Kristall. Außerdem wurde aus der Zahl der in den gleichen Raumwinkel im radioaktiven Gleichgewicht entsandten Polonium- α -Teilchen N_α die Zahl der RaD-Zerfälle N errechnet.

WU, BOEHM und NAGLE⁴ fanden durch Vergleich der Flächen des RaE- β -Spektrums und der Konversionslinien, daß bei $N_e(L)/N = 64 \pm 4\%$ der RaD-Zerfälle eine innere Umwandlung in der L -Schale auftritt. Aus der Arbeit von STANNERS und ROSS¹¹ ist zu entnehmen, daß das 46,5 keV-Niveau bei $84,5 \pm 5\%$ der Zerfälle angeregt wird. Mit dem Intensitätsverhältnis der Konversionslinien $N_e(L)/N_e(L + M + N + O) = 0,765 \pm 0,025$ von WU u. Mitarb.⁴ erhält man daraus L -Konversion bei $N_e(L)/N = 62 \pm 4\%$ der Zerfälle in guter Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Wert. Für die Berechnung des Faktors der inneren Umwandlung

$$\alpha_L = N_e(L)/N_\gamma \quad (1)$$

wurde der Mittelwert $N_e(L)/N = 63 \pm 3\%$ verwendet.

Die RaD-Präparate wurden durch Eintrocknen einer fast trägerfreien (23 γ /mC), salpetersauren RaD-Lösung* auf einer Glimmerfolie der Dicke 1,3 mg cm⁻² hergestellt. Die Glimmerfolie war an ihren Ecken auf einem mit 10 μ Hostaphanfolie bespannten Aluminiumrahmen (6 cm Durchmesser) festgekittet. Ein Präparat wurde direkt auf die Hostaphanfolie aufgetropft. Die Unterlage der Präparate war so dünn, daß das γ -Spektrum trotz der Anwesenheit von RaE im radioaktiven Gleichgewicht nur wenig von der Bremsstrahlung gestört wurde. Auch die Rückstreuung der γ -Quanten von der Unterlage konnte vernachlässigt werden. Die geometrische Anordnung von Präparat, Filtern und Zählern glich der bei früher beschriebenen Versuchen¹⁰. Der Raumwinkel war für α - und γ -Nachweis der gleiche und brauchte nicht gemessen zu werden.

Die Polonium- α -Teilchen wurden mit einem ZnS-Szintillationszähler gezählt, der eine Ansprechwahrscheinlichkeit $W_\alpha = 100\%$ besaß. Die α -Zählrate wurde über einen Zeitraum von 4 Monaten beobachtet,

* The Radiochemical Centre, Amersham, England.

⁸ CHURCH, E. L., u. J. WENESER: Phys. Rev. **104**, 1382 (1956).

⁹ GREEN, T. A., u. M. E. ROSE: Phys. Rev. **110**, 105 (1958).

¹⁰ KRAUSE, I. Y.: Z. Physik **151**, 210 (1958).

¹¹ STANNERS, W., u. M. A. S. ROSS: Proc. Phys. Soc. Lond. A **69**, 836 (1956).

um sicherzustellen, daß sich das RaD im radioaktiven Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten befand.

Zur Intensitätsmessung der γ -Quanten dienten zwei Meßmethoden.

1. Das β -Spektrum wurde mit einem Einkanaldiskriminator aufgenommen und außerdem die Gesamtzählrate oberhalb einer bestimmten Kanalhöhe mit einem Integralkriminator gezählt. Aus den planimetrierten Flächenverhältnissen wurde die Zählrate berechnet, die der 46,5 keV-Linie entsprach.

2. Für das Filterdifferenzverfahren wurden ein Sm- und ein Nd-Filter verwendet. Die Methode ist in ¹⁰ ausführlich beschrieben worden.

III. Ergebnisse der Messungen

Fig. 1 zeigt ein gemessenes RaD- γ -Spektrum. Die Linie 1 entspricht der Bi-L-Strahlung, die Linie 2 der 46,5 keV-Strahlung. Das mit 3 bezeichnete Maximum entsteht durch den Impulshöhenbegrenzer, der Impulse, die ursprünglich größer waren, auf eine vorgegebene Höhe reduziert.

Einige frühere Arbeiten ¹²⁻¹⁹ enthalten Anzeichen für die Existenz einer 30 keV-Strahlung beim RaD. In Übereinstimmung mit FINK u. Mitarb. ²⁰ geht aus der Form des hier gemessenen Spektrums hervor, daß das RaD keine 30 keV-Quanten emittiert. Die Zählrate im Minimum zwischen der L- und der 46,5 keV-Linie war bei den benutzten Präparaten abhängig von der Dicke der Präparatunterlage und der Stellung des Plexiglasfilters. Sie lag bei dem dünnsten Präparat bei 1,5 % der Maximalhöhe der 46,5 keV-Linie. Um zu entscheiden, ob es sich bei dieser geringen Intensität um γ - oder Bremsstrahlung handelt, wurde das Bremsstrahlungsspektrum des ³²P aufgenommen. Das Verhältnis der Zählraten oberhalb und unterhalb der RaD- γ -Linie entsprach genau dem entsprechenden Verhältnis des ³²P-Spektrums. Bei dem noch vorhandenen Untergrund handelt es sich demnach um Bremsstrahlung. Aus den Versuchen folgt, daß die Intensität einer 30 keV-Strahlung mindestens 1000mal geringer ist als die der 46,5 keV-Quanten.

Zur Intensitätsmessung der 46,5 keV-Linie wurde der Integralkriminator auf verschiedene Punkte im Minimum zwischen den

¹² TSIEN, S. T., C. R. Acad. Sci. Paris **216**, 765 (1943); **218**, 503 (1944). — Phys. Rev. **69**, 38 (1946).

¹³ FRILLEY, M.: C. R. Acad. Sci., Paris **218**, 505 (1944).

¹⁴ TSIEN, S. T., u. C. MARTY: C. R. Acad. Sci., Paris **220**, 688 (1945); **221**, 177 (1945).

¹⁵ CRANBERG, L.: Phys. Rev. **77**, 155 (1950).

¹⁶ FRILLEY, M., B. G. GOKHALE u. M. VALADARES: C. R. Acad. Sci., Paris **232**, 50 (1951).

¹⁷ BANNERMAN, R. C., u. S. C. CURRAN: Phys. Rev. **85**, 134 (1952).

¹⁸ JAFFE, A. A., u. S. G. COHEN: Phys. Rev. **89**, 454 (1953); **86**, 800 (1952).

¹⁹ DAMON, P. E., u. R. R. EDWARDS: Phys. Rev. **95**, 1698 (1954); **90**, 280 (1953).

²⁰ FINK, R. W., G. W. WARREN u. R. R. EDWARDS: P. E. DAMON: Phys. Rev. **103**, 651 (1956).

Linien 1 und 2 eingestellt. Bei Berücksichtigung der Ansprechwahrscheinlichkeit des NaJ-Kristalls $W_\gamma = 83,5 \pm 1\%$, der Durchlässigkeit des Plexiglasfilters und des kleinen Unterschieds zwischen den RaD-

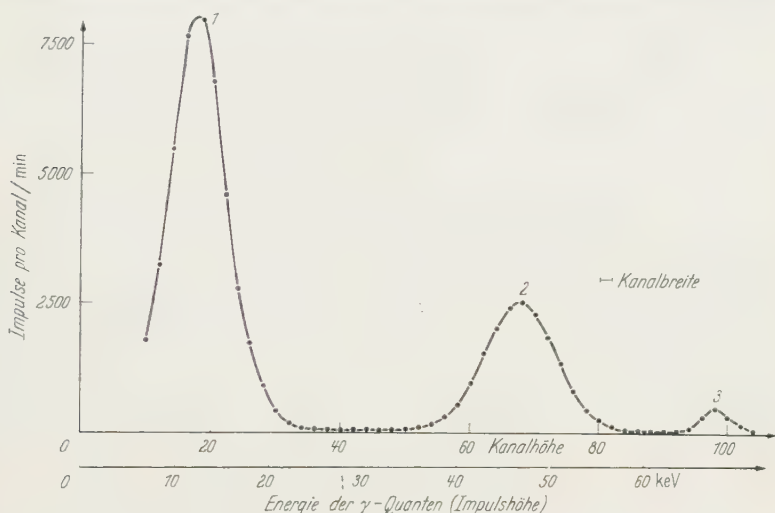


Fig. 1. RaD- γ -Spektrum gefiltert durch 0,6 cm Plexiglas

und Po-Zerfallsraten im radioaktiven Gleichgewicht erhält man für die Intensität der 46,5 keV-Strahlung als ersten Wert $N_\gamma/N = (4,01 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$ γ -Quanten pro RaD-Zerfall.

Das Filterdifferenzverfahren ergab $N_\gamma/N = (4,06 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$ γ -Quanten pro RaD-Zerfall. Für die Berechnung des Faktors der inneren Umwandlung wurde der gewichtete Mittelwert $N_\gamma/N = (4,05 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$ Quanten pro β -Zerfall des $^{210}_{82}\text{Pb}$ verwendet. Damit können folgende Meßwerte anderer Autoren verglichen werden:

Verfasser	Meßmethode	Zahl der Quanten pro RaD-Zerfall $\cdot 10^2$
1930 BRAMSON ²¹	Analyse der Absorptionskurve	$3,1 \pm 1$
1932 GRAY ²²	Analyse der Absorptionskurve	4
1933 VON DROSTE ²³	Analyse der Absorptionskurve	3,6
1935 STAHEL ²⁴	Analyse der Absorptionskurve	3,5
1953 WU, BOEHM und NAGLE ⁴	Proportionalzähler	7 ± 2
1954 DAMON und EDWARDS ¹⁹	Szintillationszähler	$3,8 \pm 0,6$
1957 FINK ²⁵	Szintillationszähler	$4,5 \pm 0,4$
1957 FINK ²⁵	Proportionalzähler	4,7

²¹ BRAMSON, S.: Z. Physik **66**, 721 (1930).

²² GRAY, J.A.: Nature, Lond. **130**, 738 (1932).

²³ DROSTE, G.F. VON: Z. Physik **84**, 17 (1933).

²⁴ STAHEL, E.: Helv. phys. Acta **8**, 511, 651 (1935).

²⁵ FINK, R.W.: Phys. Rev. **106**, 266 (1957).

Mit der hier gemessenen Intensität der 46,5 keV-Quanten und mit dem auf S. 587 genannten Wert von $N_e(L)/N = 63 \pm 3\%$ für die Häufigkeit der L -Konversionsprozesse erhält man für den Faktor der inneren Umwandlung in der L -Schale

$$\alpha_L = 15,6 \pm 0,8.$$

Die Größe des angegebenen mittleren Fehlers wird im wesentlichen durch die Ungenauigkeit des Werts $N_e(L)/N$ bestimmt.

IV. Vergleich mit den berechneten Werten

Für den L -Konversionskoeffizienten beim 46,5 keV-Übergang des $^{210}_{83}\text{Bi}$ ergeben die theoretischen Arbeiten folgende Ergebnisse:

Verfasser	Voraussetzungen der Rechnung	β_1
ROSE u. Mitarb. ³	Punktförmiger Kern	17,85
SLIV und LISTENGARTEN ¹	Kernradius $R = 1,2 \cdot 10^{-13} \cdot A^{\frac{1}{3}}$ cm, Potential einer homogen geladenen Kugel, Oberflächenströme	13,4
ROSE u. Mitarb. ³	Kernradius $R = 1,2 \cdot 10^{-13} \cdot A^{\frac{1}{3}}$ cm, Potential einer homogen geladenen Kugel, Ausdehnung der dynamischen Kernmomente vernachlässigt	13,3

Der experimentelle Wert liegt tiefer als der für einen punktförmigen Kern berechnete, stimmt aber auch mit den Ergebnissen der genaueren Rechnungen nicht überein, sondern liegt etwas höher.

Herrn Professor Dr. A. FLAMMERSFELD danke ich für fördernde Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesatomministerium für die Bereitstellung von Mitteln.

Aus dem Department of Physics, The University of British Columbia

Der Einfluß der Sättigung paramagnetischer Resonanzabsorption auf den Faraday-Effekt

Experiment an Neodymiumäthylsulfat*

Von

H. WESEMEYER und J. M. DANIELS

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. Juli 1958)

Der Faraday-Effekt an $\text{Nd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurde bei gleichzeitiger Sättigung der paramagnetischen Resonanz der Nd^{+++} -Ionen bei $1,4^\circ \text{K}$ studiert ($s' = \frac{1}{2}$; $g_{\parallel} = 3,6$; $\nu = 9060$ Megahertz; $H = 1,8 \text{ kOe}$) und eine 50-, 88- und 100%ige Verminderung des Faraday-Effektes erhalten. Eine Formel wird gegeben, die aus der relativen Änderung des Faraday-Effektes die Relaxationszeiten berechnen läßt.

Einführung

Der Faraday-Effekt ist die Drehung der Polarisationsrichtung von Licht in einem Stoff unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes. In paramagnetischen Stoffen ist der Faraday-Effekt sehr viel größer als in diamagnetischen. Beispielsweise ist der Effekt in Neodymiumäthylsulfat bei 1°K ungefähr 2000mal größer als in dem isomorphen aber diamagnetischen Lanthanäthylsulfat.

In Neodymiumäthylsulfat, $\text{Nd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, wird der paramagnetische Faraday-Effekt durch die Wechselwirkung des elektrischen Vektors des polarisierten Lichtes mit den ungepaarten 4f-Elektronen des Nd^{+++} -Ions verursacht. Dieselben Elektronen sind bekanntlich auch für den Paramagnetismus dieses Salzes verantwortlich.

Mittels Dispersionstheorie kann gezeigt werden, daß die paramagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in erster Näherung proportional dem magnetischen Moment eines Salzes, also der Differenz in der Boltzmann-Besetzung der Energieniveaus der paramagnetischen Ionen ist¹. Wird nun das paramagnetische Salz einer elektromagnetischen Strahlung (praktischerweise Mikrowellenstrahlung) derjenigen Frequenz ausgesetzt, die der paramagnetischen Resonanzfrequenz für einen erlaubten magnetischen Dipolübergang in dem betreffenden Ion entspricht, und ist diese Strahlung intensiv genug, um eine bemerkbare

* Eine Notiz über die experimentellen Ergebnisse erschien zuerst in *Canad. J. Phys.* **36**, 405 (1958).

¹ Kramers-Heisenbergs Dispersionsformel, *Z. Physik* **31**, 684 (1925).

Sättigung dieser Resonanz zu verursachen, so werden die Boltzmann-Besetzungen der beiden Energieniveaus, zwischen denen der Übergang stattfindet, geändert. Die Folge davon ist eine Verminderung des magnetischen Momentes und eine gleichzeitige Verkleinerung der paramagnetischen Drehung der Polarisationssebene des Lichtes, wie zuerst von A. KASTLER² vorhergesagt wurde. In einer allgemeinen Theorie magneto-optischer Effekte von W. OPECHOWSKI³ wird auch dieser vorausgesagte Effekt behandelt.

In OPECHOWSKIS Theorie wird ein Medium betrachtet, das ein System von paramagnetischen Ionen enthält, durch das zwei elektromagnetische Strahlungen sehr verschiedener Frequenzen hindurchgehen. Eine dieser Strahlungen möge sichtbares monochromatisches Licht und die andere ein ultrahochfrequentes magnetisches Wechselfeld sein. Die Ergebnisse sollen hier in vereinfachter Form wiedergegeben werden.

Ergebnisse der Theorie

Bei Abwesenheit des hochfrequenten magnetischen Wechselfeldes beträgt der totale paramagnetische Faraday-Effekt

$$\Omega = \sum_{(n)} \varrho_n \Omega_n \quad (1)$$

wobei Ω_n der Beitrag des n -ten Niveaus und ϱ_n der betreffende Boltzmann-Faktor ist. Letzterer ist gegeben durch

$$\varrho_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_{(i)} e^{-\frac{E_i}{kT}}}.$$

Wenn magnetische Dipolübergänge zwischen zwei Niveaus stattfinden, die einfachheitshalber mit (1) (unteres) und (2) (oberes) bezeichnet werden, beträgt die totale Drehung der Polarisationssebene des Lichtes

$$\Omega_{(1)}^{(2)} = \sum_{(n)} \varrho_n \Omega_n + W_{(1)}^{(2)} \cdot (\Omega_{(1)} - \Omega_{(2)}) (\varrho_{(2)} - \varrho_{(1)}) \quad (2)$$

und die absolute Änderung der Drehung

$$\Delta\Omega = W_{(1)}^{(2)} \cdot (\Omega_{(1)} - \Omega_{(2)}) (\varrho_{(2)} - \varrho_{(1)}). \quad (3)$$

$W_{(1)}^{(2)}$ ist ein Faktor, der die Übergangswahrscheinlichkeit berücksichtigt

$$W_{(1)}^{(2)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\omega_0}{\mu_{\parallel} H_0} \cdot \frac{|\mu_{(1)}^{(2)} \hat{H}|^2}{\hbar^2 (\mu_{\parallel} H_0 - \omega)^2 + |\mu_{(1)}^{(2)} \hat{H}|^2 + \hbar^2 a^2}. \quad (4)$$

Hier bedeutet $\mu_{(1)}^{(2)}$ das Matricelement des Übergangs des magnetischen Dipolmoments von (1) nach (2). Bei paramagnetischer Resonanzabsorption ist die Komponente quer zum äußeren magnetischen Feld

² KASTLER, A.: C. R. Acad. Sci., Paris **232**, 953 (1951).

³ OPECHOWSKI, W.: Rev. Mod. Phys. **25**, 264 (1953).

zu nehmen $\mu_{\perp} \cdot \hat{H}$ ist die Amplitude des magnetischen Feldes der Mikrowellenstrahlung, μ_{\parallel} die Komponente des magnetischen Momentes des betreffenden Ions parallel zum äußeren Feld H_0 , ω ist die Kreisfrequenz der Mikrowellenstrahlung, und $1/a$ steht für den Ausdruck $1/\tau_{SL} \cdot \tau_{SS}$, wobei τ_{SL} und τ_{SS} die Elektronenspin-Gitter und Spin-Spin-Relaxationszeiten bezeichnen.

In einem einfachen Falle, in dem das magnetische Moment eines Salzes von der Besetzungsdifferenz von nur zwei Energieniveaus mit $M_S = +\frac{1}{2}$ und $M_S = -\frac{1}{2}$ abhängt, beträgt die Drehungsänderung der Polarisationssebene

$$\Delta\Omega = W_{(1)}^{(2)} 2A \cdot \Im g \frac{\mu_{\parallel} H_0}{\hbar T}, \quad (5)$$

wobei A die Verdet-Konstante für den betreffenden Fall ist. Für $\text{Nd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ beträgt $A \approx 114^\circ/\text{mm}^4$.

Wenn die Mikrowellenstrahlung die Resonanzbedingung erfüllt, vereinfacht sich der Ausdruck für die relative Änderung der Faraday-Drehung zu

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega} = 2 W_{(1)}^{(2)} \quad (6)$$

oder

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega} = \frac{[\mu_{\perp} \hbar^{-1} \hat{H} (\tau_{SL} \tau_{SS})^{\frac{1}{2}}]^2}{1 + [\mu_{\perp} \hbar^{-1} \hat{H} (\tau_{SL} \tau_{SS})^{\frac{1}{2}}]^2}. \quad (6a)$$

Die Änderung $\Delta\Omega/\Omega$ des Faraday-Effektes kann mittels der Formel (6a) berechnet werden, wenn die Relaxationszeiten τ_{SL} und τ_{SS} , die Amplitude \hat{H} des Mikrowellenfeldes und das magnetische Moment μ des betreffenden Ions bekannt sind. Umgekehrt erweist sich obige Formel als nützlich zur Berechnung von Relaxationszeiten, wenn $\Delta\Omega/\Omega$, μ und \hat{H} bekannt sind.

Die genannte Methode könnte auch nützlich zur Bestimmung von Mikrowellenstrahlungsleistungen sein. Man muß aber berücksichtigen, daß die Leistungsabsorption unter teilweiser Sättigung erfolgt, daß also der Ausdruck für die imaginäre Komponente der Hochfrequenzsuszeptibilität χ'' mit dem Sättigungsfaktor

$$Z = \frac{1}{1 + [\mu_{\perp} \hbar^{-1} \hat{H} (\tau_{SL} \tau_{SS})^{\frac{1}{2}}]^2}$$

multipliziert werden muß. Die Leistungsabsorption in dem paramagnetischen System unter teilweiser Sättigung der paramagnetischen Resonanz beträgt dann

$$\mu \cdot \frac{\omega}{2} \int_{(VK)} \frac{\chi'' \hat{H}^2 dV_K}{1 + [\mu_{\perp} \hbar^{-1} \hat{H} (\tau_{SL} \tau_{SS})^{\frac{1}{2}}]^2}.$$

Hier ist

$$\chi'' = \frac{\pi}{\mu_0} \cdot \frac{g_{\parallel}^2 \beta^2 N_v}{8 \hbar T} \nu f(\nu) \left\{ \frac{S(S+1) - M(M-1)}{2S+1} \right\},$$

⁴ BECQUEREL, J., A. DE HAAS und J. VAN DEN HANDEL: Physica 5, 753 (1938).

V_K wo das Volumen des betreffenden paramagnetischen Kristalles ist, $\beta = \text{BOHRs Magneton}$, g_{\parallel} ist der spektroskopische Aufspaltungsfaktor, wenn die optische Achse des Kristalls parallel zum äußeren Magnetfeld gerichtet ist. N_v ist die Anzahl der paramagnetischen Ionen pro Volumeneinheit, ν und ω sind die Frequenz und die Kreisfrequenz des Mikrowellenfeldes, $f(\nu)$ ist der normalisierte Formfaktor der Resonanzlinie, dessen Definition bei BLOEMBERGEN et al.⁵ gegeben ist. S ist die Spinquantenzahl und M die magnetische Quantenzahl, μ_0 die Permeabilität des Vakuums.

Experimentelle Betrachtungen

Nach Gl. (6a) wird eine Änderung der Faraday-Drehung bemerkbar, wenn der Term $[\mu_{\perp} \hbar^{-1} \hat{H} (\tau_{SL} \tau_{SS})^{\frac{1}{2}}]^2$ die Größenordnung Eins annimmt.

Die Relaxationszeiten sind häufig nicht bekannt. Für die elektronische Spin-Spin Relaxationszeit τ_{SS} kann leicht eine Annäherung mittels der Linienbreite der paramagnetischen Resonanzabsorption gefunden werden. Es gilt näherungsweise

$$\tau_{SS} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\hbar}{g_{\parallel} \beta} \cdot \frac{1}{\Delta H},$$

wobei \hbar das Plancksche Wirkungsquantum, ΔH die Halbhöhenbreite der Resonanzlinie ist⁶.

Wir fanden bei $4,2^{\circ} \text{ K}$ $g_{\parallel} \approx 3,6$ und $\Delta H \approx 400 \text{ Oe}$ und damit $\tau_{SS} \approx 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ sec}$.

Eine Abschätzung für τ_{SL} konnte unter Benutzung von vorliegenden Suszeptibilitätsmessungen bei 1° K gemacht werden⁷. Für τ_{SL} ergibt sich ein unterer Grenzwert von etwa $\frac{1}{300} \text{ sec}$. Die Komponente des magnetischen Momentes quer zum äußeren magnetischen Feld beträgt $\mu_{\perp} = \frac{1}{2} \sqrt{2 \cdot g_{\parallel} \cdot \beta}$.

Somit ist für eine 50%ige Verminderung des Faraday-Effektes eine Feldstärke des Mikrowellenfeldes von etwa $\hat{H} \approx 4,5 \text{ A/m}$ (oder $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ Oe}$) erforderlich. Diese Feldstärke konnte leicht durch einen Hohlraumresonator hoher Gütezahl ($Q \approx 9000$) erhalten werden.

Zum Nachweis des vorhergesagten Effektes will man die experimentellen Bedingungen so günstig wie möglich machen. Zunächst ist die Durchführung der Versuche bei tiefen Temperaturen zu empfehlen, weil die Spin-Gitter Relaxationszeit τ_{SL} und die paramagnetische Faraday-Drehung mit fallender Temperatur wachsen. Der Faraday-Effekt ist besonders groß bei den Ionen der seltenen Erden. Neodymiumäthylsulfat wurde gewählt, weil die Neodymium-Ionen bei tiefen Temperaturen einen effektiven Grundzustand von $S' = \frac{1}{2}$ haben und damit eine ver-

⁵ BLOEMBERGEN, N., E. M. PURCELL u. R. V. POUND: Phys. Rev. **73**, 679 (1948).

⁶ BLEANEY, B. u. K. W. H. STEVENS: Rep. Progr. Phys. Haag **16**, 108 (1953).

⁷ ROBERTS, L. D., C. C. SARTAIN u. B. BORIE: Rev. Mod. Phys. **25**, 170 (1953).

hältnismäßig große relative Änderung zu erwarten ist; der paramagnetische Faraday-Effekt beruht hier nur auf dem Beitrag der beiden Niveaus $M_S = +\frac{1}{2}$ und $M_S = -\frac{1}{2}$, zwischen denen die paramagnetische Resonanz stattfindet. Auch war hier eine Abschätzung der unteren Grenze der Spin-Gitter Relaxationszeit möglich, wie oben erwähnt.

Versuchsbedingungen

Der Neodymiumäthylsulfatkristall wurde mit seiner optischen Achse parallel zum äußeren konstanten Magnetfeld in einem Mikrowellenhohlraumresonator befestigt, und zwar an der Stelle, an der das Magnetfeld

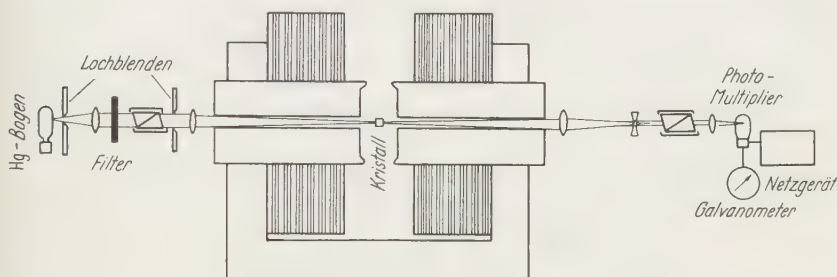


Fig. 1. Optische Einrichtung

des stehenden Mikrowellenfeldes ein Maximum hatte. Der Vektor des Mikrowellenfeldes stand stets senkrecht zum äußeren Magnetfeld. Der Resonator war quaderförmig gebaut und wurde in seiner TE_{101} -Eigenschwingung benutzt. Um das sichtbare Licht hindurch zu lassen, war der Resonator mit zwei Fenstern von 2 mm Durchmesser in den breiten Flächen versehen. Eine Gütezahl von etwa $Q = 9000$ unter Belastung und bei $1,4^\circ \text{ K}$ wurde erzielt durch Versilberung und anschließende elektrolytische Politur. Mikrowellenstrahlung von 9060 Megahertz wurde kritisch in den Hohlraumresonator gekoppelt, der sich in flüssigem Helium von $1,4^\circ \text{ K}$ befand. Als intensive Lichtstrahlung wurde die grüne Linie ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$) einer Quecksilberbogenlampe herausgefiltert. Zur Polarisation sowie zur Analyse des Lichtes dienten Nicol-Prismen. Um das Licht durch die Dewars hindurch zu lassen, blieb ein Teil dieser unversilbert. Der optische Strahlengang und die Empfangsmethode gehen aus der Fig. 1 hervor.

Die Weglänge des Lichtes im Kristall parallel zur optischen Achse betrug 1,6 mm. Der Kristall war sorgfältig mit zwei planparallelen Flächen senkrecht zur optischen Achse geschnitten und poliert. Die Ausrichtung des Kristalls ist kritisch, da dieser doppelbrechend und doppel dichroitisch ist. Wenn die optische Achse nicht dem Lichtstrahl und der Richtung des Magnetfeldes parallel läuft, dann wird das Licht elliptisch polarisiert. Die Abweichung der tatsächlichen Ausrichtung des

Kristalls zur Richtung des Lichtes und des Magnetfeldes von der richt-richtigen mag etwa $1-2^\circ$ betragen haben, was von der Elliptizität des empfangenen Lichtes gefolgert werden konnte.

Der Analysator wurde rotiert bis der Strom im Sekundärelektronen-vervielfacher ein Minimum war und die Faraday-Drehung von Skala des Gehäuses abgelesen.

Die Ergebnisse dieser Messungen werden in der Fig. 2 gezeigt. Der Drehwinkel der Polarisationssebene ist als Funktion des Magnetfeldes für vier Fälle dargestellt. Die lineare Kurve beschreibt die paramagnetische

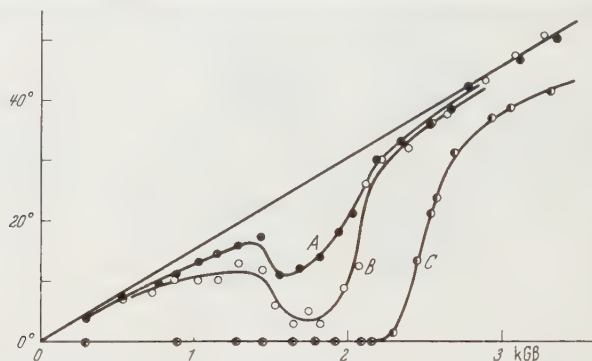


Fig. 2. Gemessener optischer Drehwinkel

Drehung der Polarisationssebene in Abwesenheit von Mikrowellenstrahlungsleistung, Kurve A bei geringer, Kurve B bei mittlerer und Kurve C bei einer sehr hohen Strahlungsleistung.

Diskussion der experimentellen Methode

Die erhaltenen Kurven zeigen keine besondere Genauigkeit, die im allgemeinen bei optischen Versuchen zu erwarten ist. Die bekannte Halbwinkelmethode, die zur genauen Bestimmung der optischen Drehungen in Zuckerlösung benutzt wird, konnte wegen der erhaltenen Elliptizität des empfangenen Lichtes nicht benutzt werden. Die optische Güte der selbstgezogenen Kristalle war gering. Sie waren nicht ganz spannungsfrei und auch häufig nebelartig im Innern infolge chemischen Zerfalls. Ferner war die Lichtintensität durch kochenden Stickstoff im äußeren Dewar moduliert. An einer Verbesserung der Versuchsmethode wird zur Zeit gearbeitet.

Abschätzung der Strahlungsleistung des Mikrowellenfeldes

Eine absolute Bestimmung der Strahlungsleistung des Mikrowellenfeldes konnte bisher noch nicht durchgeführt werden. An dieser wird gearbeitet, und die Ergebnisse werden später berichtet. Hier soll zunächst eine Abschätzung gegeben werden.

Zur Leistungsbestimmung wurde ein kleiner Teil des Mikrowellenfeldes ausgekoppelt und gleichgerichtet. Dieser ist der gespeicherten Energie des Wellenfeldes im Resonator streng proportional. Als Gleichrichter wurde eine Kristalldiode (Silizium-Wolfram) in dem quadratischen Teil ihrer Charakteristik benutzt. Messungen über den Verlauf dieser Charakteristik lagen vor⁸, und bei einem verhältnismäßig hohen Leistungswert des Mikrowellenfeldes im Resonator wurde die Beziehung zwischen dem gleichgerichteten Empfangsstrom in der Kristalldiode der Verlustleistung und der gespeicherten Energie des Mikrowellenfeldes im Resonator kalorimetrisch durch die Menge des verdampften Heliums bestimmt. Diese ergibt direkt die Verlustleistung P_V in den Wänden des Resonators und im Kristall. Die Bestimmung der Gütezahl erlaubt dann, die Energie des Mikrowellenfeldes im Resonator und damit \hat{H} an der Stelle des paramagnetischen Kristalles zu berechnen. Die folgende Formel wurde benutzt:

$$\frac{\nu_0}{\Delta\nu} = Q = 2\pi\nu \cdot \frac{\text{maximaler Wert der gespeicherten Energie im Resonator}}{\text{durchschnittliche Verlustleistung im Resonator}}$$

$$= 2\pi\nu \frac{\mu_0 \int \hat{H}^2 dV_R}{P_V},$$

wobei V_R das Volumen des Resonators ist. Das angegebene Integral ist leicht auszuwerten, wenn die geometrische Form des Resonators bekannt ist. Damit ist \hat{H} für den betreffenden Wert der Leistung der Mikrowellenstrahlung bestimmt.

Tabelle 1

	Kurve		
	A	B	C
Sättigungsgrad der Resonanz	50%	88%	100%
Temperatur in °K	1,39	1,39	1,59
\hat{H}^2 am Orte des Kristalls	$(1,37 \pm 0,33) (\text{A/m})^2$	$(4,75 \pm 0,5) (\text{A/m})^2$	$(1,45 \pm 0,1) \cdot 10^4 (\text{A/m})^2$
Energieverbrauch des Kristalls	$(22 \pm 5,5) \mu\text{W}$	$(33 \pm 4) \mu\text{W}$	$(42 \pm 3) \mu\text{W}$
Berechnete Relaxationszeit	1/25 sec	1/12 sec	—

lung bestimmt. Für andere Leistungswerte kann die Gleichrichtercharakteristik extrapoliert werden. Auf diese Weise wurde der Energieverbrauch des Kristalls für die Kurven A, B und C bestimmt (s. die Tabelle).

⁸ TORREY, H. C., and C. H. WHITMER: Crystal Rectifiers, Radiation Laboratory Series 15. McGraw-Hill 1948.

Abschätzung der Spin-Gitter-Relaxationszeit

Die Kurven *A* und *B* sind zur Berechnung der Spin-Gitter Relaxationszeit geeignet. Für Kurve *A*, die 50% Sättigung zeigt, ergibt sich

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega} = \frac{1}{2} = \frac{[\mu_{\perp} \hbar^{-1} \hat{H} (\tau_{SL} \tau_{SS})^{\frac{1}{2}}]^2}{1 + [\mu_{\perp} \hbar^{-1} \hat{H} (\tau_{SL} \tau_{SS})^{\frac{1}{2}}]^2} \quad \text{oder} \quad \mu_{\perp} \hbar^{-1} \hat{H} (\tau_{SL} \tau_{SS})^{\frac{1}{2}} = 1.$$

Für Kurve *B* (88% Sättigung)

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega} = 0,88 \quad \text{oder} \quad \mu_{\perp} \hbar^{-1} \hat{H} (\tau_{SL} \tau_{SS})^{\frac{1}{2}} = 7,35.$$

Mit dem angenäherten Wert für $\tau_{SS} \approx 2,5 \cdot 10^{-10}$ sec erhält man für beide Fälle den ungefähren Wert $\tau_{SL} = \frac{1}{20}$ sec für die Spin-Gitter-Relaxationszeit des Nd^{+++} -Ions bei $1,4^{\circ}$ K.

Die Autoren danken dem National Research Council of Canada und dem Präsidenten der University of British Columbia für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

Über die Hyperfeinstruktur im Spektrum des Lutetiums und die Kernmomente von Lu^{175} und Lu^{176}

Von

ANDREAS STEUDEL

Mit 11 Figuren im Text

(Eingegangen am 2. Juli 1958)

Mit einem photoelektrischen registrierenden Fabry-Perot-Spektrometer, das gestattet, genauere Intensitätsmessungen zu machen, als sie mit der photographischen Platte möglich sind, wurde die Hyperfeinstruktur von 6 Lu I- und 6 Lu II-Linien am natürlichen Isotopengemisch untersucht. Aus Intensitätsmessungen an 5 Linien ergab sich die Kerndrehimpulsquantenzahl des seltenen Isotops Lu^{176} zu $I^{176} = 6 \pm 1$, wobei der Wert 6 mit großer Wahrscheinlichkeit richtig ist. Messungen der Komponentenabstände des Lu^{176} bestätigten dieses Ergebnis. Für das Verhältnis der magnetischen Kerndipolmomente und das Verhältnis der elektrischen Kernquadrupolmomente der beiden Lu-Isotope wurde (mit $I^{176} = 6$) $\mu_I^{175}/\mu_I^{176} = 0,7175 \pm 0,0050$ und $Q^{175}/Q^{176} = 0,69 \pm 0,04$ gefunden. Die Genauigkeit der Absolutbestimmung dieser Momente $\mu_I^{175} = (2,0 \pm 0,2)$ KM und $Q^{175} = (5,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ ist durch Termstörungen im Lu I- und Lu II-Spektrum begrenzt. Feinstruktur und Hyperfeinstruktur im Lu III-Spektrum werden diskutiert.

1. Einleitung

Die Hyperfeinstruktur (Hfs) des Lu ist bisher von SCHÜLER und SCHMIDT¹, GOLLNOW² und SCHÜLER und GOLLNOW³ untersucht worden. Auf Photographien der Hfs von Lu-Linien fand GOLLNOW 1936 außer den Hfs-Komponenten des damals allein bekannten Isotops Lu^{175} einige schwache Komponenten, aus denen auf die Existenz eines weiteren, seltenen Lu-Isotops geschlossen werden konnte. Intensitätsmessungen² machten zunächst für das seltene Isotop eine Kerndrehimpulsquantenzahl von $\frac{7}{2}$ oder $\frac{9}{2}$ wahrscheinlich, seine Häufigkeit wurde zu 1,5 % abgeschätzt. Spätere massenspektrometrische Untersuchungen⁴ zeigten, daß es sich bei dem spektroskopisch entdeckten Lu-Isotop um den u-u-Kern mit der Massenzahl 176 handelt, der mit einer Häufigkeit von 2,60 % im natürlichen Isotopengemisch neben dem Lu^{175} (97,40 %) auftritt⁵. SCHÜLER und GOLLNOW erhielten 1939 aus Intensitätsmessungen an zwei Lu II-Linien für die Kerndrehimpulsquantenzahl des Lu^{176} $I^{176} \geq 7$.

¹ SCHÜLER, H., u. TH. SCHMIDT: Z. Physik **95**, 265 (1935).

² GOLLNOW, H.: Z. Physik **103**, 443 (1936).

³ SCHÜLER, H., u. H. GOLLNOW: Z. Physik **113**, 1 (1939).

⁴ MATTAUCH, J., u. H. LICHTBLAU: Z. Physik **111**, 514 (1938).

⁵ HAYDEN, R. J., D. C. HESS jr. u. M. G. INGRAM: Phys. Rev. **77**, 299 (1950).

Die Schwierigkeit der I -Bestimmung des Lu^{176} aus der optischen Hfs ergibt sich durch folgende Umstände: Die an sich schon geringe Häufigkeit des Lu^{176} verteilt sich durch die Kernmomentenaufspaltung noch auf mehrere Komponenten, deren Intensitäten kleiner als 1% der Gesamtintensität sind. Die meisten dieser schwachen Komponenten sind jedoch nicht beobachtbar, da sie durch die viel intensiveren Komponenten des Lu^{175} verdeckt werden, so daß im allgemeinen an einer Lu-Linie nur ein bis drei Lu^{176} -Komponenten vermeßbar sind. Deswegen kommen für die Bestimmung der Kerndrehimpulsquantenzahl des Lu^{176} in erster Linie Intensitätsmessungen der Hfs-Komponenten in Frage. Bei großen I -Werten hängen die Intensitätsverhältnisse der Hfs-Komponenten aber nur schwach von I ab. Daher stellt die Ermittlung der Kerndrehimpulsquantenzahl des Lu^{176} ungewöhnlich hohe Anforderungen an die optische Meßtechnik, zumal die Intensitäten der schwachen Komponenten des Lu^{176} leicht durch die stets benachbarten etwa 40mal stärkeren Komponenten des Lu^{175} erheblich verfälscht werden können.

Unter diesen Umständen dürfte es mit dem bisher üblichen photographischen Nachweis der Hfs nicht möglich sein, die Messung von Intensitätsverhältnissen zur Bestimmung von I^{176} gegenüber der Untersuchung von SCHÜLER und GOLLNOW wesentlich zu verbessern. Mit einem registrierenden photoelektrischen Fabry-Perot-Spektrometer nach JACQUINOT und DUFOUR⁶ können dagegen die relativen Intensitäten von Hfs-Komponenten sehr viel genauer gemessen werden, als es mit der photographischen Platte möglich ist. Beim photoelektrischen Verfahren werden bekanntlich die Komponenten unmittelbar sowohl in einem linearen Intensitäts- als in einem linearen Wellenlängenmaßstab registriert. Dadurch entfällt einerseits der mühsame und mit vielen Fehlerquellen behaftete Übergang von Schwärzung der Photoplatte auf Intensität, andererseits die zeitraubende Entzerrung der Fabry-Perot-Struktur. Die Zeitersparnis, die das photoelektrische Registrierverfahren gestattet, erlaubt ferner eine Häufung des Versuchsmaterials und damit die Ausschaltung von Fehlerquellen. Ein weiterer Vorteil gegenüber den früheren Untersuchungen der Hfs des Lu besteht in der Möglichkeit Fabry-Perot-Verspiegelungen aus dielektrischen Vielfachschichten⁷ anstelle von Metallverspiegelungen zu verwenden. Durch dielektrische Verspiegelungen lassen sich Auflösungsvermögen und Lichtstärke des Fabry-Perot beträchtlich steigern, was besonders für den Nachweis der schwachen Komponenten des Lu^{176} von Interesse ist.

Es erschien demnach lohnend, die Hfs des Lu mit einem registrierenden photoelektrischen Fabry-Perot-Spektrometer, das mit Spiegeln aus

⁶ JACQUINOT, P., u. C. DUFOUR: J. Rech. C.N.R.S. **6**, 91 (1948).

⁷ PENSELIN, S., u. A. STEUDEL: Z. Physik **142**, 21 (1955).

dielektrischen Vielschichten ausgerüstet war, erneut zu untersuchen, mit dem Ziel, die Kerndrehimpulszahl des Lu^{176} genauer festzulegen und eine Neubestimmung der magnetischen Kerndipolmomente und der elektrischen Kernquadrupolmomente beider Lu-Isotope durchzuführen. Dieses Vorhaben wurde wesentlich durch die 1954 von KLINKENBERG⁸ veröffentlichte Feinstruktur (Fs)-Analyse des Lu I-Spektrums unterstützt, durch die fast alle starken Lu I-Linien in ein Termschema eingeordnet wurden. Leider stand noch kein angereichertes Lu^{176} zur Verfügung, so daß die Hfs-Untersuchungen, über die im folgenden berichtet werden soll, mit dem natürlichen Isotopengemisch durchgeführt werden mußten.

2. Experimentelle Anordnung

Die Untersuchung wurde mit einem registrierenden photoelektrischen Fabry-Perot-Spektrometer ausgeführt, über dessen Arbeitsweise bereits früher berichtet worden ist⁹.

a) *Lichtquelle.* Die Lichtquelle war eine mit flüssiger Luft gekühlte Hohlkathode aus Reinaluminium*, die mit etwa 3 mg Lutetiumoxyd beschickt und mit Kr oder A als Trägergas der Entladung betrieben wurde. Mit einer Lu-Füllung konnten die Lu-Linien bei einer Stromstärke von 15 mA in der Hohlkathode 70 Std mit praktisch unveränderter Intensität angeregt werden. Die Anregung der Lu-Linien war mit Kr um einen Faktor 2 intensiver als mit A; Ne lieferte 10mal schwächere Lu-Linien und wurde deshalb nicht benutzt. Die Tiefe der Hohlkathodenbohrung betrug 18 mm, ihr Durchmesser bei den ersten Versuchen 6 mm. Da das Spektrometer zur Ausleuchtung nur eine sehr kleine leuchtende Fläche benötigt, wurde der Bohrungsdurchmesser auf 2,7 mm verkleinert. Dadurch konnte eine Intensitätssteigerung um etwa einen Faktor 5 erzielt werden. Trotz des geringen Kathodendurchmessers brannte die Entladung vollständig ruhig und füllte die ganze Tiefe der Bohrung. Sorgfältige Prüfung der Komponentenbreiten und der Hfs-Intensitäten ergab, daß durch die Verkleinerung des Bohrungsdurchmessers keine Verfälschung der Hfs-Intensitäten und keine Verbreiterung der Hfs-Komponenten auftrat. (Bei dem kleinen Durchmesser könnte der für die Hohlkathodenentladung charakteristische feldfreie Raum beeinträchtigt werden.)

Nach einer neuen Beschickung der Hohlkathode mit Lutetiumoxyd stieg die Intensität der Lu-Linien etwa 2 Std lang an; danach brannte

* Die Firma Kreidlers Metall- und Drahtwerke, Stuttgart, stellte freundlicherweise das Reinaluminium mit einer spektralanalytischen Untersuchung zur Verfügung.

⁸ KLINKENBERG, P. F. A.: Physica, Haag **21**, 53 (1954).

⁹ STEUDEL, A.: Naturwiss. **44**, 249 (1957).

die Hohlkathode, die aus Akkumulatoren ohne weitere Stromstabilisierung betrieben wurde, über die folgenden 10 Std, in denen registriert wurde, konstant. Bei jeder erneuten Inbetriebnahme der Hohlkathode, der kein Nachfüllen vom Lutetiumoxyd vorausgegangen war, wurden etwa 15 min zum Einbrennen benötigt. Eine ständige Kontrolle der Intensitätskonstanz der Hohlkathode ist während des Registrierens durch die Beobachtung der Konstanz der Intensitäten der Hfs-Komponenten in den aufeinanderfolgenden Ordnungen gegeben.

b) *Vorzerleger*. Als Vorzerleger diente ein Zeiss-Dreiprismenspektrograph (Kollimator $f = 31$ cm, Kamera $f = 84$ cm, Objekтивdurchmesser 6 cm) mit konstanter Ablenkung um 90° nach FÖRSTERLING, dessen Photokassette durch eine justierbare Vorrichtung zur Aufnahme der Lochblende ersetzt war, hinter der der Multiplier stand. Die Einstellung des Spektralbereichs erfolgte durch Drehen der drei über ein Stahlband gekoppelten Prismen. Um eine reproduzierbare Registrierung des Fs-Spektrums zu ermöglichen, wurde zur Drehung der Prismen ein Synchronmotor verwandt, der mit einem Vorgelege versehen war, das gestattete, in einer Minute einen Spektralbereich von 48 \AA bzw. $0,26 \text{ \AA}$ (bei 5000 \AA) an der Lochblende vorbeizuschieben.

c) *Fabry-Perot-Interferometer*. Zur Registrierung der Hfs stand im parallelen Strahlengang vor dem Spektrographen das Fabry-Perot-Interferometer (Plattendurchmesser 6 cm), dessen Interferenzen mit einem Steinheil-Objektiv ($f = 22,5$ cm) auf den Spektrographenspalt abgebildet wurden. Durch Drehen des Fabry-Perot konnte das Zentrum des Ringsystems visuell auf die Mitte des Spektrographenspalts justiert werden, deren Bild auf der entsprechend einjustierten Lochblende lag. Der durch die Lochblende freigegebene Bruchteil der zentralen Ordnung des Interferenzsystems war stets so bemessen, daß keine ins Gewicht fallende Verbreiterung der Hfs-Komponenten auftrat.

Die Fabry-Perot-Platten waren mit 9fach-Schichtsystemen aus ZnS und Kryolith verspiegelt^{7*}. Interferometer und Spektrograph standen in einem gesonderten Raum, dessen Temperatur auf $1/10^\circ \text{ C}$ konstant gehalten wurde.

Zum Registrieren der Hfs muß der optische Abstand der beiden Fabry-Perot-Platten linear mit der Zeit geändert werden. Zu diesem Zweck war das Interferometer in einem luftdichten Gehäuse eingeschlossen, das evakuiert werden konnte. Durch zeitlich linearen Druckanstieg im Fabry-Perot-Gehäuse wurde der Brechungsindex der Luft und damit der optische Abstand der Fabry-Perot-Platten linear

* Dem Entgegenkommen der Firma Leuchtstoffwerk G.m.b.H., Heidelberg, die freundlicherweise das ZnS zur Verfügung stellte, verdanke ich, daß verschiedene Sorten ZnS erprobt werden konnten, um das für die Aufdampfung der Verspiegelungen geeignetste Material auszuwählen.

mit der Zeit variiert. Der lineare Druckanstieg von 0 auf 1 Atm im Fabry-Perot-Gehäuse ließ sich sehr einfach durch Verwendung einer Preßluftflasche von 150 Atm als Druckreservoir realisieren. Ein technisches Nadelventil, das mit einer Simmeringdichtung vakuumdicht gemacht war, erlaubte das Druckintervall von 1 Atm in Zeiten bis zu 6 Std zu überstreichen. Eine Einstellung der Geschwindigkeit des Druckanstiegs in kleinen Schritten war durch Zu- und Abschalten von mehreren Ballons verschiedener Größe möglich. Die Preßluftflasche wurde erneuert, wenn ihr Druck auf 100 Atm gefallen war. Um eine Beschädigung der Fabry-Perot-Verspiegelungen durch Verunreinigungen und Feuchtigkeit der Preßluft zu vermeiden, wurden vor dem Interferometer ein Schwebstofffilter und ein mit Silikagel beschicktes Trockenrohr eingeschaltet*. Ein Überdruckventil schützte die Anlage vor Zerstörung. Für die Linearität des Druckanstiegs ist die Äquidistanz der registrierten Fabry-Perot-Ordnungen ein eindeutiges Kriterium. Es wurden Abweichungen von der Äquidistanz von 0,2% gefunden, was auch auf Grund der möglichen Fehlerquellen zu erwarten ist¹⁰.

d) *Elektrische Anordnung.* Als Empfänger fanden ein EMI-Multiplier 6256 A und ein RCA-Multiplier 1 P 21 Verwendung. Der EMI-Multiplier besaß im grünen und gelben Spektralbereich, in dem die meisten Messungen ausgeführt wurden, ein etwa 5mal größeres Signal-Rausch-Verhältnis als der 1 P 21. Deswegen erfolgten die Untersuchungen vorwiegend mit dem EMI-Multiplier, der RCA-Multiplier wurde meist nur zu Kontrollmessungen herangezogen. Beide Multiplier wurden mit flüssiger Luft gekühlt. Der EMI-Multiplier, dessen Photokathode sich auf der Stirnseite des Kolbens befindet, war zu diesem Zweck im Hochvakuum horizontal in einem federnd am Glaskolben des Multipliers anliegenden Metallrohr aufgehängt, das mit dem Boden einer mit flüssiger Luft beschickten Metallkühlfalle verlötet war. Das Multipliergehäuse konnte in horizontaler und vertikaler Richtung justiert werden, um die Photokathode optimal auszuleuchten. Durch Anlegen des negativen Kathodenpotentials an die den Glaskolben berührenden Metallteile ließ sich der Dunkelstrom um einen Faktor 4 herabsetzen. Der Dunkelstrom des EMI-Multipliers betrug im gekühlten Zustand $4 \cdot 10^{-11}$ A bei einer Anodenspannung von 1565 V. Für diese Anodenspannung ergab sich das günstigste Signal-Rausch-Verhältnis. Im ungekühlten Zustand war der Dunkelstrom $5 \cdot 10^{-9}$ A, das Rauschen etwa 10mal größer als bei flüssiger Luftkühlung. Der RCA-Multiplier 1 P 21 (seitliche Photokathode) wurde in der von HEILIG¹⁰ beschriebenen Anordnung mit flüssiger Luft gekühlt, die keine Evakuierung des Multiplier-Gehäuses erfordert.

* Zum Trocknen von Luft unter niedrigem Druck wurde von der Firma E. Merck, Darmstadt, freundlicherweise ein Spezialsilikagel zur Verfügung gestellt.

¹⁰ HEILIG, K.: Diplomarbeit, Heidelberg 1956.

Zur Verstärkung des Photostroms diente ein $\mu\mu$ -Ampere-Verstärker der Firma Leeds und Northrup. Die Verstärkung ließ sich in 11 Stufen auf jeweils das 2- bzw. 2,5fache erhöhen. Die Verstärkungsänderung erfolgte, wie Versuche mit einer konstant brennenden Lichtquelle zeigten, mit einem Fehler von $< \pm 0,4\%$. Zwischen Verstärker und Schreiber befand sich ein variables RC-Glied, das gestattete, Zeitkonstanten zwischen 0,7 und 6 sec einzustellen. Als Schreiber wurde ein Speedomax-Kompensationsschreiber Typ G benutzt.

Mit der Apparatur können Photoströme bis zu $1 \cdot 10^{-11}$ A gemessen werden. Vorversuche¹⁰ ergaben, daß die Anordnung bei Photoströmen zwischen $1 \cdot 10^{-11}$ und $2 \cdot 10^{-7}$ A innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 0,6\%$ linear arbeitet. Die Untersuchung der bekannten Intensitäten der Hfs-Komponenten des Lu¹⁷⁵ bestätigte dieses Ergebnis.

3. Messungen

Mit einer Zeitkonstante von 0,7 sec wurde zunächst das Fs-Spektrum des Lu registriert. Auf Grund des bekannten Spektrums des Trägergases und der Wellenlängentabellen^{11, 12} des Lu war ohne Schwierigkeit die Identifizierung der für die Hfs-Untersuchung interessierenden Lu-Linien möglich.

Von 6 Lu I-Linien und von 6 Lu II-Linien wurde die Hfs untersucht. Es standen zwei Lutetiumoxyd-Präparate verschiedener Herkunft mit einer Reinheit von 99,9 % zur Verfügung, die, wie das Fs-Spektrum zeigte, verschiedene Verunreinigungen besaßen. Die Hfs jeder Linie wurde mit beiden Präparaten registriert, um die Gefahr einer Verfälschung der Messungen durch Fremdintensitäten insbesondere bei den intensitätsarmen Komponenten des Lu¹⁷⁶ herabzusetzen. Aus dem gleichen Grunde fand nach Möglichkeit als Trägergas der Entladung sowohl Kr als A Verwendung. Ferner wurde jede Linie mit drei bis fünf verschiedenen Etalonabständen registriert.

Die Stromstärke in der Hohlkathode betrug bei intensiven Linien 7–20 mA, bei schwächeren Linien und bei Linien im roten Spektralbereich, in dem die Empfindlichkeit der verwandten Multiplier gering ist, 20–50 mA. Diese Angaben beziehen sich auf den Fall, daß das Spektrometer durch Abblenden der Fabry-Perot-Platten auf einen Durchmesser von 2,5–3 cm nicht voll ausgeleuchtet ist. Bei dem hohen Reflexionsvermögen der dielektrischen Verspiegelungen und der durch die kleinen Stromstärken in der Hohlkathode bedingten geringen Dopplerbreite war die Halbwertsbreite der Komponenten wesentlich durch die Unebenheiten der Oberflächen der Fabry-Perot-Platten gegeben. Infolgedessen konnte durch Abblenden der Unebenheiten am Rande der

¹¹ MEGGERS, W. F., u. B. F. SCRIBNER: J. Res. Nat. Bur. Stand. **19**, 31 (1937).

¹² GATTERER, A., u. J. JUNKES: Spektren der Seltenen Erden. Vatikan 1945.

Fabry-Perot-Platten stets eine beträchtliche Steigerung des Auflösungsvermögens erzielt werden. Messungen zeigten, daß die Unebenheiten der verwandten Fabry-Perot-Platten bei Abbildung auf 3 cm Durchmesser in der Größe von $\lambda/75$ lagen ($\lambda = 5000 \text{ \AA}$).

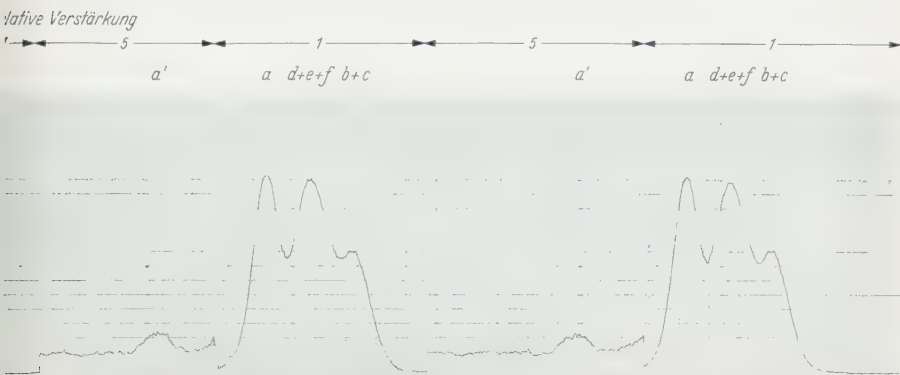


Fig. 1. Ausschnitt aus einer Registrierkurve der Lu I-Linie $\lambda 4815 \text{ \AA}$. 15,000 mm Etalonabstand

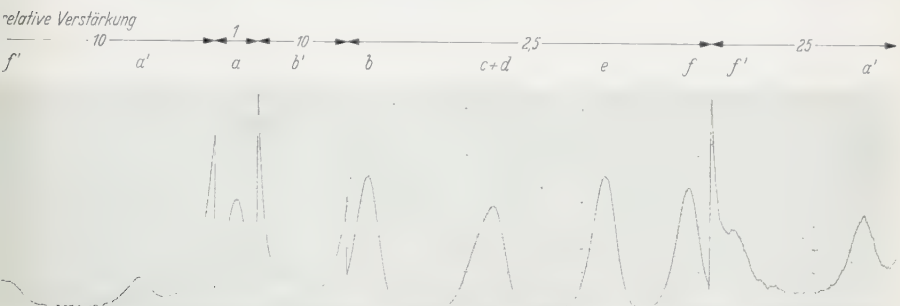


Fig. 2. Ausschnitt aus einer Registrierkurve der Lu I-Linie $\lambda 4905 \text{ \AA}$. 5,210 mm Etalonabstand. Die Lu^{176} -Komponenten b' und f' können mit größeren Etalonabständen aufgelöst werden

Die Fig. 1—4 zeigen Ausschnitte aus den Registrierkurven der Hfs einiger Lu-Linien. Es wurde mit einer Zeitkonstante von 6 sec registriert, um im Hinblick auf die schwachen Komponenten des Lu^{176} das Rauschen klein zu halten. Ein Maß für die verwandte Registriergeschwindigkeit ist der Abstand (1 Zoll) zwischen zwei benachbarten starken senkrechten Strichen des Rasters des Registrierpapiers; die Geschwindigkeit des Papiervorschubs betrug 1 Zoll/min. Während des Registrierens wurde stellenweise die Verstärkung des Photostroms geändert, um auch schwache Komponenten in der für die Auswertung notwendigen Größe aufzuzeichnen (die Zeitkonstante war im Augenblick des Umschaltens der Verstärkung auf 0,7 sec herabgesetzt). Über den Kurven ist die Verstärkung des Photostroms in relativen Einheiten angegeben; die kleinste

Verstärkung wurde gleich 1 gesetzt. Bei allen Registrierkurven nimmt die Wellenzahl nach rechts zu.

a) *Komponentenabstände*. Die Fig. 5—10 geben Struktur und Hfs-Termschema der untersuchten Lu I-Linien. Die gemessenen Kom-

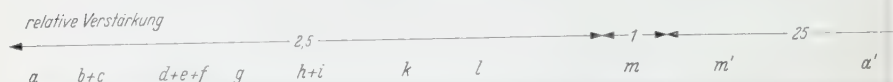


Fig. 3. Ausschnitt aus einer Registrierkurve der Lu I-Linie λ 5403 Å. 5,505 mm Etalonabstand

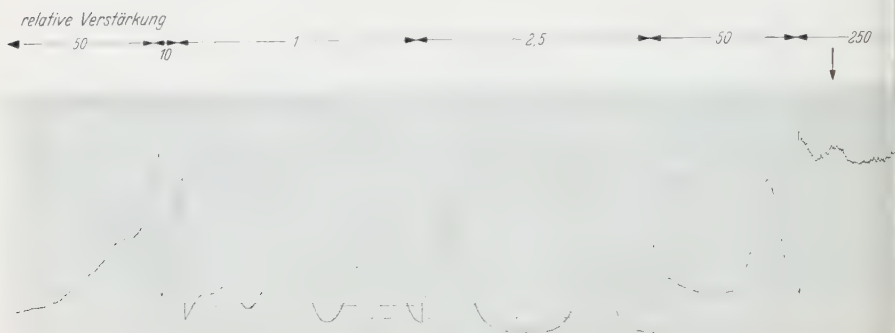


Fig. 4. Eine Ordnung aus einer Registrierkurve der Lu II-Linie λ 5477 Å. 3,007 mm Etalonabstand. Die mit einem Pfeil bezeichnete Komponente des Lu^{176} , die sich aus dem rechts neben ihr sichtbaren Fabry-Perot-Untergrund zwischen den Ordnungen deutlich heraushebt, besitzt nur 0,01% der Gesamtintensität einer Ordnung. Nach der Komponenten-Numerierung von SCHÜLER und SCHMIDT¹ ist diese neu gefundene Lu^{176} -Komponente als 15' zu bezeichnen

ponentenabstände (mit gem. bezeichnet) sind in 10^{-3} cm^{-1} in den Strukturbildern eingetragen. Wenn von eng benachbarten Komponenten nur der Schwerpunkt gemessen werden konnte, ist dies durch eine Klammer über den Komponenten angedeutet. Die Komponenten des Lu^{175} sind in der Reihenfolge wachsender Wellenzahlen ν mit a, b, c, \dots , die Komponenten des Lu^{176} mit a', b', c', \dots bezeichnet. Gleicher Buchstabe bedeutet, daß die Komponenten zu entsprechenden Übergängen in den Termschemata des Lu^{175} und des Lu^{176} gehören. Nur wenn das Term-

schema des Lu^{176} angegeben ist, sind außer den beobachteten Komponenten des Lu^{176} auch die berechneten Komponenten in das Strukturbild eingetragen. Diese wurden sonst der Übersichtlichkeit halber fortgelassen. Die Höhe der Komponenten des Lu^{175} in den Strukturbildern stellt ein ungefähres Maß für ihre Intensität dar; die Komponenten des Lu^{176} konnten wegen ihrer geringen Intensität nicht maßstabsgerecht eingezeichnet werden.

Im Lu II wurde die Hfs der 6 Linien $\lambda 4840 \text{ \AA}$, $\lambda 4994 \text{ \AA}$, $\lambda 5477 \text{ \AA}$, $\lambda 5984 \text{ \AA}$, $\lambda 6222 \text{ \AA}$ und $\lambda 6463 \text{ \AA}$ untersucht, die zwischen den Termen

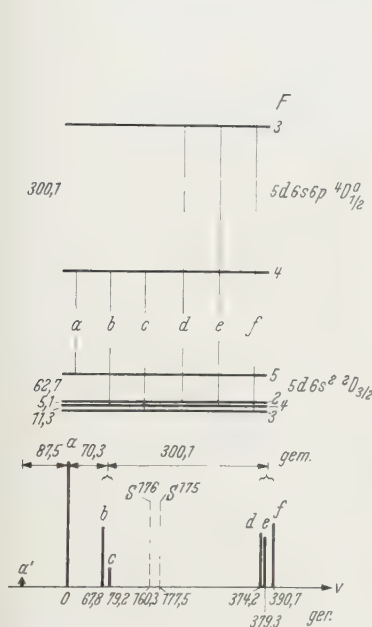


Fig. 5. Termschema und Struktur der Lu I-Linie $\lambda 4815 \text{ \AA}$

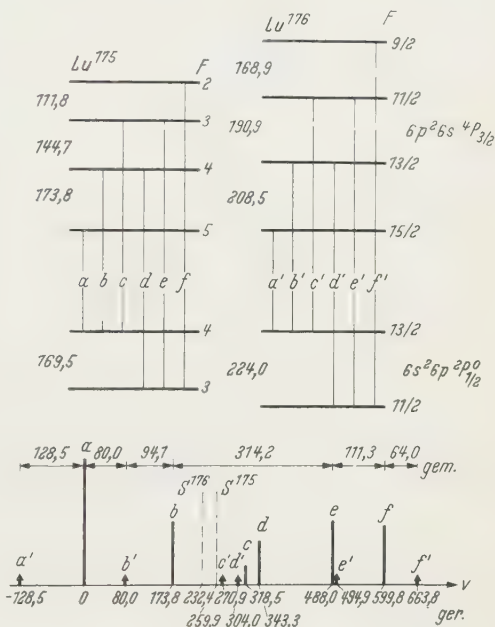


Fig. 6. Termschema und Struktur der Lu I-Linie $\lambda 4905 \text{ \AA}$

der Konfigurationen $5d 6s \text{ } ^3D$ und $6s 6p \text{ } ^3P^0$ kombinieren. Struktur und Hfs-Termschema dieser Linien sind bereits von SCHÜLER und SCHMIDT¹ und von SCHÜLER und GOLLNOW³ angegeben worden. Die Neuvermessung der Hfs dieser Linien hat durchweg gute Übereinstimmung mit den genannten Autoren ergeben. Die Abweichungen in den Komponentenlagen sind meist kleiner als $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. An $\lambda 5477 \text{ \AA}$ ($^3D_3 - ^3P_2^0$), s. Fig. 4, und an $\lambda 4994 \text{ \AA}$ ($^3D_2 - ^3P_2^0$) wurde je eine sehr schwache Komponente des Lu^{176} neu gefunden.

Der mittlere quadratische Fehler von gut aufgelösten Komponentenabständen, die zur Auswertung herangezogen wurden, beträgt im Gebiet von $4800\text{--}5800 \text{ \AA} \pm 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ für das Lu^{175} und $\pm 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

für das Lu^{176} . Im Wellenlängenbereich von 5800–6500 Å liegen die Verhältnisse etwas ungünstiger, hier sind die entsprechenden Fehler $\pm 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ und $\pm 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Die geringere Meßgenauigkeit erklärt sich durch die starke Abnahme der Empfindlichkeit der Multiplier zum Roten.

b) Intensitätsmessungen zur Bestimmung der Kerndrehimpulsquantenzahl des Lu^{176} . Für Intensitätsmessungen zur Bestimmung der Kern-

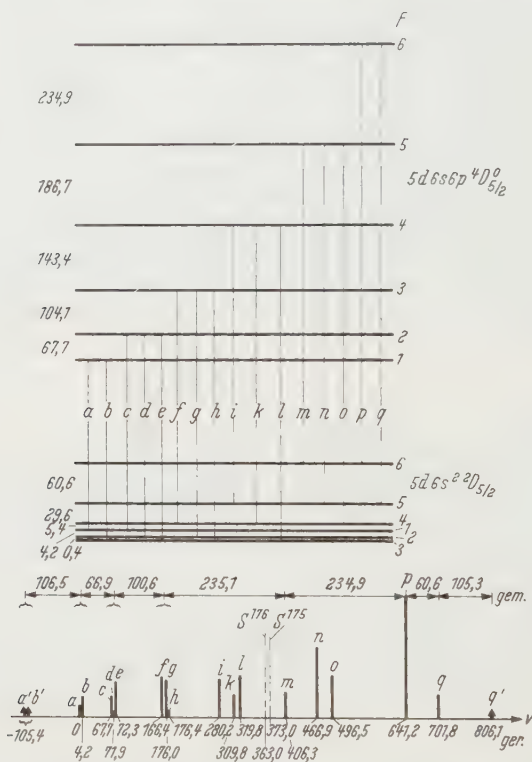


Fig. 7. Termschema und Struktur der Lu I-Linie $\lambda 4942 \text{ Å}$

drehimpulsquantenzahl des Lu^{176} bieten sich zwei Möglichkeiten: 1. An Linien, bei denen sich 2 Komponenten des Lu^{176} gleichzeitig hinreichend gut auflösen lassen, kann das Intensitätsverhältnis dieser beiden Lu^{176} -Komponenten vermessen werden; 2. an Linien, bei denen mit einem Etalonabstand nur eine Komponente des Lu^{176} gut aufzulösen ist, läßt sich unter Verwendung des bekannten Mischungsverhältnisses der beiden Lu-Isotope⁵ das Intensitätsverhältnis dieser Komponente zur Gesamtintensität einer Ordnung oder zu der Intensität einer isoliert stehenden Komponente des Lu^{175} auswerten.

In Tabelle 1 sind die zur Bestimmung der Kerndrehimpulsquantenzahl I^{176} ausgeführten Intensitätsmessungen zusammengestellt. Der Etalonabstand wurde für alle Registrierkurven, an denen Intensitätsmessungen vorgenommen werden sollten, stets so gewählt, daß an einer Stelle des Dispersionsgebietes der Untergrund der Fabry-Perot-Struktur frei lag und sauber abgetrennt werden konnte. Die Intensitäten jeder Linie wurden mit verschiedenen Etalonabständen vermessen, um die

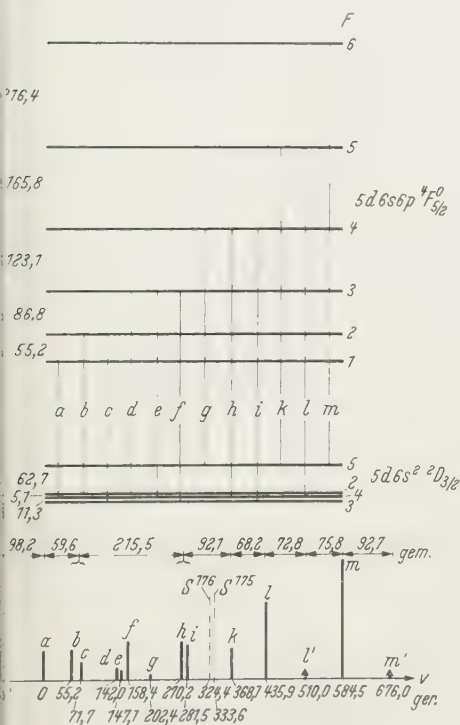


Fig. 9. Termschema und Struktur der Lu I-Linie λ 5403 Å

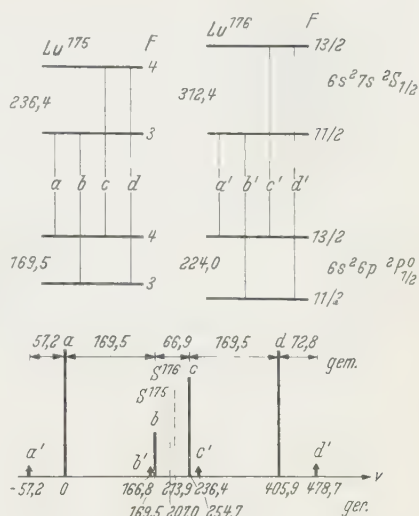


Fig. 8. Termschema und Struktur der Lu I-Linie λ 5001 Å

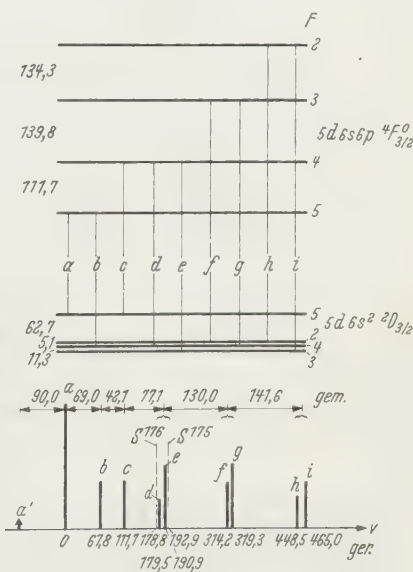


Fig. 10. Termschema und Struktur der Lu I-Linie λ 5737 Å

Gefahr einer Verfälschung der Intensitäten durch Fremddlinien des Untergrunds herabzusetzen. Bei allen Lu I-Linien, insbesondere bei den Resonanzlinien, erfolgte die Messung der Intensitätsverhältnisse bei

verschiedenen Stromstärken in der Hohlkathode, da durch Selbstabsorption eine Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von der Stromstärke auftreten kann. Für Stromstärken unter 25 mA war das Meßergebnis unabhängig von der gewählten Stromstärke. Wenn die zu messenden

Tabelle 1. *Gemessene Intensitätsverhältnisse*

In der zweiten Spalte sind die Komponenten aufgeführt, deren Intensitätsverhältnis gemessen wurde; Σ bedeutet die Summe der Intensitäten aller Komponenten in einer Ordnung. Die bei den gemessenen Intensitätsverhältnissen angegebenen Fehler wurden so groß gewählt, daß sämtliche Einzelmessungen eingeschlossen sind; die gerechneten Intensitätsverhältnisse sind, wenn das Mischungsverhältnis der beiden Isotope eingeht, mit einem Fehler von 1,15% behaftet. Bezeichnung der Komponenten bei λ 6463 Å nach SCHÜLER und GOLLOW³.

λ Å	Komponenten	I	Intensitätsverhältnis	
			gerechnet	gemessen
4815	$a': \Sigma$	5	$0,827 \cdot 10^{-2}$	$(0,80 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$
		6	$0,800 \cdot 10^{-2}$	
		7	$0,780 \cdot 10^{-2}$	
4905	$a': \Sigma$	5	$0,827 \cdot 10^{-2}$	$(0,81 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$
		6	$0,800 \cdot 10^{-2}$	
		7	$0,780 \cdot 10^{-2}$	
4942	$a': a$	5	$2,471 \cdot 10^{-2}$	$(2,41 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$
		6	$2,389 \cdot 10^{-2}$	
		7	$2,330 \cdot 10^{-2}$	
5403	$q': (a' + b')$	5	0,508	$0,46 \pm 0,04$
		6	0,454	
		7	0,421	
5403	$a': m'$	5	0,375	$0,42 \pm 0,04$
		6	0,444	
		7	0,500	
6463	$a': (m' + m)$	5	$0,873 \cdot 10^{-2}$	$(1,02 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$
		6	$0,999 \cdot 10^{-2}$	
		7	$1,063 \cdot 10^{-2}$	
6463	$1': 3'$	5	0,692	$0,72 \pm 0,04$
		6	0,734	
		7	0,765	

Intensitätsunterschiede der Komponenten so groß waren, daß mit verschiedenen Verstärkungen des Photostroms bei der Registrierung gearbeitet werden mußte, so wurden die Messungen auch mit anderen Einstellungen des Verstärkers wiederholt. Wie auf Grund der Vorversuche (s. oben) zu erwarten war, ergab sich keine Abhängigkeit des Ergebnisses von der jeweils gewählten Verstärkung des Photostroms.

Die Intensitätsbestimmungen erfolgten durch Ausmessen der Flächen der Komponenten auf der Registrierkurve mit einem Scheiben-Planimeter.

Komponenten, deren eine Flanke durch Überlappung mit einer benachbarten Komponente nicht völlig frei lag (z. B. die rechte Flanke der Komponente a' in Fig. 2), wurden dadurch isoliert, daß die freiliegende Flanke graphisch auf die andere Seite gespiegelt wurde. Als Hilfe dient dabei, daß die betreffende Komponente die gleiche Halbwertsbreite erhalten muß, wie andere frei stehende Komponenten derselben Linie (in Fig. 2 muß z. B. a' die gleiche Halbwertsbreite haben wie die Komponenten a , b oder e).

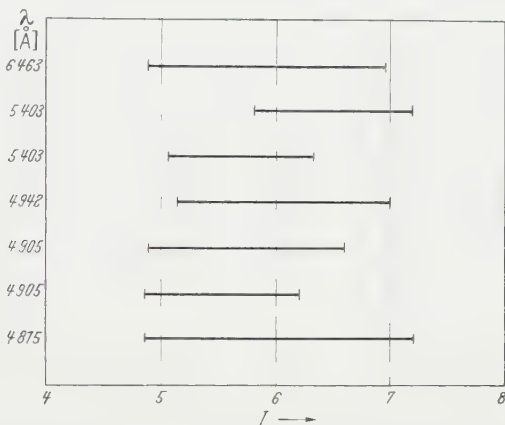


Fig. 11. Ergebnisse der Intensitätsmessungen zur Bestimmung der Kerndrehimpulsquantenzahl des Lu^{176} . Die Länge eines Balkens gibt den Bereich an, in den sämtliche Messungen des betreffenden Intensitätsverhältnisses fallen. Bei Linien, die an der Ordinate mehrmals aufgeführt sind, wurden verschiedene Intensitätsverhältnisse gemessen. Einzelheiten s. Tabelle 1

Aus der Gegenüberstellung der Meßergebnisse mit den berechneten Intensitätsverhältnissen in Tabelle 1 und der graphischen Darstellung in Fig. 11 ergibt sich für die Kerndrehimpulsquantenzahl des Lu^{176}

$$I^{176} = 6 \pm 1.$$

$I^{176} = 5$ und $I^{176} = 7$ lassen sich bei der vorsichtigen Wahl der Fehlergrenzen (Größtfehler) nicht mit Sicherheit ausschließen, jedoch dürfte der Wert $I^{176} = 6$ mit großer Wahrscheinlichkeit richtig sein.

4. Auswertung der A - und B -Faktoren

Zur Bestimmung der magnetischen Aufspaltungsfaktoren A und der Quadrupolkopplungsfaktoren B wurde die bekannte Beziehung

$$T = T_0 + A \frac{K}{2} + B \frac{3K(K+1)/4 - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)} \quad (1)$$

mit

$$K = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$$

benutzt¹³. Die aus den gemessenen Komponentenabständen ausgewerteten A - und B -Faktoren sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Für das Lu^{176} wurde $I^{176} = 6$ vorausgesetzt.

Tabelle 2. A - und B -Faktoren

A und B in 10^{-3} cm^{-1} . Es sind mittlere quadratische Fehler angegeben. Für das Lu^{176} wurde $I^{176} = 6$ vorausgesetzt.

Spektrum	Term	Lu^{175}		Lu^{176}	
		A	B	A	B
I	$5d\ 6s^2\ ^2D_{3/2}$	$6,41 \pm 0,10$	$50,0 \pm 2,5$		
	$5d\ 6s^2\ ^2D_{5/2}$	$5,5 \pm 0,7$	53 ± 8		
	$6s^2\ 6p\ ^2P_{1/2}^0$	$42,39 \pm 0,08$	—	$34,46 \pm 0,08$	—
	$5d\ 6s\ 6p\ ^4F_{3/2}^0$	$-30,74 \pm 0,18$	$58,9 \pm 0,5$		
	$5d\ 6s\ 6p\ ^4F_{5/2}^0$	$32,9 \pm 0,2$	$37,0 \pm 0,5$		
	$5d\ 6s\ 6p\ ^4D_{3/2}^0$	$-75,03 \pm 0,25$	—		
	$5d\ 6s\ 6p\ ^4D_{5/2}^0$	$37,2 \pm 0,1$	$23,1 \pm 0,4$	—	
	$6s^2\ 7s\ ^2S_{1/2}$	$59,12 \pm 0,08$	—	$48,05 \pm 0,08$	—
II	$6p^2\ 6s\ ^4P_{1/2}^0$	$-35,70 \pm 0,06$	$6,6 \pm 0,9$	$-29,0 \pm 0,1$	$14,8 \pm 5,0$
	$5d\ 6s\ ^3D_1$	$-68,23 \pm 0,08$	$28,65 \pm 0,45$	$-55,52 \pm 0,15$	$40,8 \pm 1,1$
	$5d\ 6s\ ^3D_2$	$64,67 \pm 0,03$	$42,7 \pm 1,0$		
	$5d\ 6s\ ^3D_3$	$56,6 \pm 0,1$	$79,8 \pm 2,5$		
	$6s\ 6p\ ^3P_0^0$	$165,47 \pm 0,08$	$-60,59 \pm 0,45$	$134,44 \pm 0,15$	$-86,6 \pm 1,1$
	$6s\ 6p\ ^3P_1^0$	$96,11 \pm 0,03$	$110,91 \pm 0,34$		

Die Auswertung des Grundzustandes des $\text{Lu I } ^2D_{3/2}$ wird dadurch erschwert, daß die Hfs-Terme mit $F = 2, 3, 4$ fast zusammenfallen. Hier ist man zur Bestimmung von A und B auf die Messung der Schwerpunkte von Komponentenkomplexen angewiesen, die aus 2 oder 3 Komponenten bestehen (s. Fig. 5, 9, 10). Unter Verwendung der bekannten Intensitäten der Hfs-Komponenten lassen sich aus den Schwerpunktmessungen A und B ermitteln, wobei allerdings die Genauigkeit geringer ist als in Fällen, in denen Komponentenabstände direkt gemessen werden können. Ähnliches gilt für den Lu I -Term $^2D_{5/2}$ (s. Fig. 7).

An der Lu I -Linie $\lambda\ 5001\ \text{\AA}$ wurden die beiden Lu^{176} -Komponenten a' und d' vermessen (s. Fig. 8). Ihr Abstand $d' - a'$ ist gleich der Summe der Hfs-Aufspaltungen $\Delta\nu^{176}$ der beiden Terme $^2P_{3/2}^0$ und $^2S_{1/2}$. Da die Hfs-Aufspaltungen des Lu^{175} $\Delta\nu^{175}(^2P_{3/2}^0)$ und $\Delta\nu^{175}(^2S_{1/2})$ aus den an $\lambda\ 5001\ \text{\AA}$ gemessenen Komponentenabständen bekannt sind, können auf Grund der bei Vernachlässigung der Hfs-Anomalie¹³ gültigen Beziehung

$$\Delta\nu^{176}(^2P_{3/2}^0)/\Delta\nu^{175}(^2P_{3/2}^0) = \Delta\nu^{176}(^2S_{1/2})/\Delta\nu^{175}(^2S_{1/2})$$

auch $\Delta\nu^{176}(^2P_{3/2}^0)$ und $\Delta\nu^{176}(^2S_{1/2})$ angegeben werden (s. Fig. 8).

¹³ Vgl. z. B. KOPFERMANN, H.: Kernmomente, 2. Aufl., Frankfurt/Main 1956.

Unter Verwendung von $A^{176}({}^2P_{3/2}^0)$ lassen sich bei der Lu I-Linie λ 4905 Å (s. Fig. 6) aus den Abständen der drei vermessenen Lu^{176} -Komponenten a' , b' und f' zwei Hfs-Termapstände des Terms ${}^4P_{3/2}$ ermitteln. Damit ist es möglich, die Aufspaltungsfaktoren A^{176} und B^{176} des Lu^{176} auch für diesen Term zu berechnen (s. Tabelle 2).

In Tabelle 3 sind für die Terme, bei denen die Aufspaltungsfaktoren von Lu^{175} und Lu^{176} ausgewertet werden konnten, die Verhältnisse der A -Faktoren und die Verhältnisse der B -Faktoren der beiden Isotope zusammengestellt. Die 4 Verhältnisse der A -Faktoren stimmen ausgezeichnet überein. Ein Einfluß der Hfs-Anomalie, der Unterschiede in den Verhältnissen der A -Faktoren bewirken könnte, kann hier kaum erwartet werden, da bei allen betrachteten Hfs-Aufspaltungen maßgeblich ein s -Elektron beteiligt ist.

Tabelle 3. Gemessene Verhältnisse der A -Faktoren und der B -Faktoren der Isotope Lu^{175} und Lu^{176}

Für das Lu^{176} wurde $I^{176} = 6$ vorausgesetzt. Von den Termen ${}^2S_{1/2}$ und ${}^2P_{3/2}^0$ ist für Lu^{176} nur die Summe der A -Faktoren unmittelbar meßbar.

Term	A^{175}/A^{176}	B^{175}/B^{176}
${}^2S_{1/2} + {}^2P_{3/2}^0$	$1,230 \pm 0,005$	—
${}^4P_{3/2}$	$1,231 \pm 0,006$	$0,45 \pm 0,30$
3D_1	$1,229 \pm 0,005$	$0,70 \pm 0,03$
${}^3P_1^0$	$1,231 \pm 0,002$	$0,70 \pm 0,01$
Mittelwert	$1,230 \pm 0,003$	$0,69 \pm 0,04$

Mit den in Tabelle 2 angegebenen A - und B -Faktoren des Lu^{175} wurden die Lagen der Komponenten des Lu^{175} berechnet und zum Vergleich mit den Meßwerten in den Fig. 5—10 eingetragen (mit ber. bezeichnete Zahlen). Ferner wurde der Schwerpunkt der Hfs-Aufspaltung des Lu^{175} angegeben (S^{175}). Unter Verwendung der Verhältnisse A^{175}/A^{176} und B^{175}/B^{176} aus Tabelle 3 läßt sich, sofern das Hfs-Termschema des Lu^{175} bekannt ist, das Hfs-Termschema des Lu^{176} berechnen. Wenn mindestens eine Komponente des Lu^{176} beobachtet ist, können die Lagen sämtlicher Lu^{176} -Komponenten und der Schwerpunkt der Hfs-Aufspaltung des Lu^{176} ermittelt werden. Dieser (S^{176}) wurde zur Bestimmung der Isotopieverschiebung in den Linien (Abstand $S^{175} - S^{176}$) in den Fig. 5—10 eingezeichnet.

Eine Kontrolle der Auswertung der Verhältnisse der A - und B -Faktoren in Tabelle 3 kann an den Lu^{176} -Komponenten der Linien λ 4942 Å und λ 5403 Å erfolgen, die zur Auswertung nicht herangezogen wurden. Bei λ 4942 Å (${}^2D_{3/2} - {}^4D_{3/2}^0$) (s. Fig. 7) wurde der Abstand der Komponente q' von dem Schwerpunkt der Komponenten a' und b' zu $q' - (a'; b') = 910,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ gemessen. Mit den A^{175} - und B^{175} -Faktoren für die Terme ${}^2D_{3/2}$ und ${}^4D_{3/2}^0$ aus Tabelle 2 und den Mittelwerten der Verhältnisse der Aufspaltungsfaktoren aus Tabelle 3 berechnet man diesen Abstand mit $I^{176} = 6$ zu $q' - (a'; b') = 911,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, wobei

zur Bestimmung der Lage des Schwerpunkts (a' ; b') noch das Intensitätsverhältnis der Komponenten a' und b' aus den bekannten Hfs-Intensitätsformeln entnommen werden muß. Gemessener und berechneter Abstand stimmen gut überein. Das Verfahren läßt sich ebenfalls an der Linie $\lambda 5403 \text{ \AA}$ ($^2D_{3/2} \rightarrow ^4F_{3/2}^0$) (s. Fig. 9) durchführen, bei der für das Lu^{176} die Komponentenabstände $m' - l' = 168,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ und $l' - a' = 606,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ gemessen wurden. Die Rechnung ergibt in befriedigender Übereinstimmung mit der Messung $m' - l' = 166,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ und $l' - a' = 604,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ★.

5. Bestimmung der Kerndrehimpulsquantenzahl des Lu^{176} aus den Komponentenabständen

Um aus den Hfs-Termabständen eines Fs-Terms außer den Kopplungskonstanten A und B auch die Kerndrehimpulsquantenzahl I bestimmen zu können, benötigt man mindestens 3 Hfs-Termabstände [s. Gl. (1)]. Aus den an den 12 untersuchten Lu-Linien beobachteten Komponenten des Lu^{176} war es jedoch in keinem Falle möglich, mehr als 2 Hfs-Termabstände eines Fs-Terms für das Lu^{176} zu ermitteln. (Die geringe Zahl der bei Verwendung des natürlichen Isotopengemischs an einer Linie beobachtbaren Lu^{176} -Komponenten macht es übrigens auch unwahrscheinlich, daß es bei Untersuchung anderer Linien gelingt, mehr als 2 Hfs-Termabstände des Lu^{176} festzulegen.) Die gemessenen Komponentenabstände des Lu^{176} erlauben aber auf folgendem Umweg eine Aussage über die Kerndrehimpulsquantenzahl des Lu^{176} zu machen:

Das Verhältnis der an $\lambda 5001 \text{ \AA}$ (s. Fig. 8) beobachteten Komponentenabstände $d' - a' = \Delta\nu^{176}(^2S_{3/2}) + \Delta\nu^{176}(^2P_{3/2}^0)$ und $d - a = \Delta\nu^{175}(^2S_{3/2}) + \Delta\nu^{175}(^2P_{3/2}^0)$ gestattet bei Vernachlässigung der Hfs-Anomalie★★ eine für jeden Fs-Term gültige Beziehung zwischen dem A -Faktor des Lu^{175} und dem des Lu^{176} anzugeben. Es gilt mit $I^{175} = \frac{7}{2}$ ¹

$$A^{176}(2I^{176} + 1) = 8 \frac{d' - a'}{d - a} A^{175} = 10,57 A^{175} = C, \quad (2)$$

wobei zur Abkürzung $A^{176}(2I^{176} + 1) = C$ gesetzt wurde.

Für den Term $^4P_{3/2}$ wurden auf Grund der Untersuchung von $\lambda 4905 \text{ \AA}$ (s. Fig. 6) die beiden Hfs-Termabstände des Lu^{176}

$$\begin{aligned} (F = I^{176} + \frac{3}{2}) - (F = I^{176} + \frac{1}{2}) &= -208,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} = \alpha \\ \text{und} \quad (F = I^{176} + \frac{1}{2}) - (F = I^{176} - \frac{3}{2}) &= -359,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} = \beta \end{aligned}$$

★ Die Ergebnisse dieser Rechnungen hängen nur schwach davon ab, ob für I^{176} 5, 6 oder 7 gewählt wird, und stellen infolgedessen, im Gegensatz zu dem in Abschnitt 5 beschriebenen Auswertungsverfahren, keine Kontrolle für die Richtigkeit der in Abschnitt 3b angegebenen Bestimmung von I^{176} dar.

★★ Die Vernachlässigung der Hfs-Anomalie wirkt sich im folgenden nie voll aus, da nur Hfs-Aufspaltungen miteinander verglichen werden, an denen wesentlich ein s -Elektron beteiligt ist.

gefunden. Diese mit α und β bezeichneten Hfs-Termbstände berechnen sich nach (1) zu

$$\alpha = (2 I^{176} + 3) A^{176}/2 + (2 I^{176} + 3) B^{176}/4 I^{176}$$

und

$$\beta = 2 I^{176} A^{176} - (2 I^{176} + 5) B^{176}/2 (2 I^{176} - 1).$$

Ersetzt man A^{176} in den beiden Gleichungen nach (2) durch $C/(2 I^{176} + 1)$ und eliminiert B^{176} , so ergibt sich für C der Ausdruck

$$C = \frac{2}{3} \left(\frac{2 I^{176} + 5}{2 I^{176} + 3} \alpha + \frac{2 I^{176} - 1}{2 I^{176}} \beta \right). \quad (3)$$

C läßt sich nun einerseits unter Verwendung von $A^{175}({}^4P_{3/2})$ aus Tabelle 2 nach Gl. (2) berechnen, andererseits unabhängig davon mit den gemessenen Werten von α und β für verschiedene Werte von I^{176} nach Gl. (3) bestimmen. Die so erhaltenen C -Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Das Verfahren kann ebenfalls für die beiden Lu II-Terme 3D_1 und ${}^3P_1^0$

durchgeführt werden. Aus der Hfs-Untersuchung der Lu II-Linien $\lambda 5984 \text{ \AA}$ und $\lambda 6463 \text{ \AA}$ ergeben sich die Hfs-Termbstände dieser Terme

$$(F = I^{176} + 1) - (F = I^{176}) = \gamma \quad \text{und} \quad (F = I^{176}) - (F = I^{176} - 1) = \delta$$

$$\text{zu} \quad \gamma({}^3D_1) = -352,9, \quad \delta({}^3D_1) = -374,9,$$

$$\gamma({}^3P_1^0) = 865,3, \quad \delta({}^3P_1^0) = 895,2$$

(gemessen in 10^{-3} cm^{-1}). Berechnung von γ und δ nach (1), Ersatz von A^{176} durch $C/(2 I^{176} + 1)$ und Elimination von B^{176} führt auf den Ausdruck

$$C = \frac{1}{2} \left(\frac{2 I^{176} + 3}{I^{176} + 1} \gamma + \frac{2 I^{176} - 1}{I^{176}} \delta \right). \quad (4)$$

In Tabelle 4 sind die C -Werte für die Terme 3D_1 und ${}^3P_1^0$ angegeben, die unter Benutzung der A^{175} -Faktoren aus Tabelle 2 nach (2) und mit den Werten für γ und δ nach (4) für verschiedene I^{176} gefunden wurden.

Für die 3 Terme ${}^4P_{3/2}$, 3D_1 und ${}^3P_1^0$, bei denen sich die beschriebene Auswertung der Komponentenabstände anwenden läßt, stimmen, wie Tabelle 4 zeigt, die nach (2) berechneten C -Werte am besten mit den nach (3) bzw. (4) ermittelten Werten überein, wenn die Kerndrehimpulsquantenzahl $I^{176} = 6$ benutzt wird. Allerdings sind alle C -Werte in Tabelle 4 mit einem Fehler von etwa 0,4% behaftet, so daß sich $I^{176} = 5$ und

Tabelle 4. Zur Berechnung von I^{176} aus den gemessenen Komponentenabständen

C in 10^{-3} cm^{-1} .

Term	I	C	
		aus (3) bzw. (4)	aus (2)
${}^4P_{3/2}$	5	-376,3	
	6	377,4	-377,3
	7	-378,1	
3D_1	5	719,7	
	6	-721,8	721,0
	7	-723,1	
${}^3P_1^0$	5	1743	
	6	1748	1749
	7	1751	

$I^{176} = 7$ keinesfalls ausschließen lassen. Die Bestimmung der Kerndrehimpulsquantenzahl des Lu^{176} aus den Komponentenabständen darf jedoch als eine gute Bestätigung des aus Intensitätsmessungen gefundenen Ergebnisses (s. Abschnitt 3, b) angesehen werden.

6. Auswertung des magnetischen Kerndipolmoments und des elektrischen Kernquadrupolmoments für Lu^{175}

a) *Termstörungen.* Die Hfs-Aufspaltung der beiden tiefsten Terme des $\text{Lu I } 5d\ 6s^2\ ^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$ wird nur durch das d -Elektron verursacht. Die A -Faktoren der beiden Zustände sollten sich demnach wie die a -Faktoren eines $d_{3/2}$ - und eines $d_{5/2}$ -Elektrons verhalten. Nach den bekannten Formeln für die a -Faktoren¹³ ergibt sich bei Berücksichtigung der Relativitätskorrekturen für $Z_i = Z - 11 = 60$

$$a(d_{3/2})/a(d_{5/2}) = 2,439. \quad (5)$$

Das gemessene Verhältnis ist dagegen

$$A(^2D_{3/2})/A(^2D_{5/2}) = 1,17 \pm 0,20.$$

Diese Diskrepanz läßt sich nur durch eine Störung der 2D -Zustände durch Terme anderer Elektronenkonfigurationen erklären. Der höher liegende Term $^2D_{3/2}$ dürfte in erster Linie für eine Störung in Betracht kommen, da er Termen, die als Störpartner auftreten können, näher benachbart ist als $^2D_{5/2}$. Diese Vermutung wird durch die Untersuchung der Isotopieverschiebung in dem isoelektronischen Spektrum des Hf II gestützt¹⁴, bei der sich herausstellte, daß der Zustand $5d\ 6s^2\ ^2D_{3/2}$ eine erhebliche Störung durch Terme der Konfiguration $5d^2\ 6s$ aufweist, während der Grundzustand $^2D_{5/2}$ keine Störung erkennen ließ. Auch aus den Spektren des La I^{15} und des Y I^{16} sind auf Grund von Hfs-Messungen Störungen des Grunddoublets $nd(n+1)\ s^2\ ^2D$ bekannt.

Man darf also nur der Auswertung des Grundzustandes $^2D_{5/2}$ einiges Vertrauen schenken. Daß das Verhältnis der B -Faktoren der beiden Terme $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$

$$B(^2D_{3/2})/B(^2D_{5/2}) = 0,94 \pm 0,21$$

innerhalb der durch die ungenaue Messung am $^2D_{3/2}$ bedingten großen Fehlergrenze* mit dem theoretischen Verhältnis der b -Faktoren für das $d_{3/2}$ - und das $d_{5/2}$ -Elektron

$$b(d_{3/2})/b(d_{5/2}) = 0,8060$$

* Wegen der Störung von $^2D_{3/2}$ war es nicht von Interesse, die A - und B -Werte dieses Terms genauer zu messen.

¹⁴ FINCKH, E., u. A. STEUDEL: Z. Physik **141**, 19 (1955).

¹⁵ LÜHRS, G.: Z. Physik **141**, 486 (1955).

¹⁶ V. EHRENSTEIN, D., G. FRICKE, H. KOPFERMANN u. S. PENSELIN: Naturwiss. **44**, 255 (1957).

übereinstimmt, spricht nicht gegen eine Störung, da diese sich nicht auf die A - und B -Faktoren gleich stark auszuwirken braucht.

Von den übrigen untersuchten Termen des Lu I kann nur noch von dem tiefsten ungeraden Term $6s^2 6p \ ^2P_{1/2}^0$ angenommen werden, daß er im wesentlichen ungestört ist. Alle anderen Terme liegen dicht bei Termen gleicher Parität und gleichen J -Werts, so daß stets mehr oder weniger große Störungen zu erwarten sind. Leider sind weder im Lu I- noch im Lu II-Spektrum, dessen Feinstruktur von MEGGERS und SCRIBNER¹⁷ untersucht wurde, g_J -Werte gemessen worden; damit entfällt die Möglichkeit, mit Hilfe der g_J -Werte Aussagen über Störungen machen zu können.

Im Lu II kommen für die Auswertung in erster Linie die Terme der Konfiguration $5d 6s$ in Betracht, die im Termschema ziemlich isoliert liegen. Die möglicherweise störenden Terme der Konfiguration $5d^2$ sind mehr als 12000 cm^{-1} entfernt. Dagegen sind den Termen von $6s 6p$ die Terme der Konfiguration $5d 6p$ dichter benachbart, so daß hier von vornherein stärkere Störungen als bei der Konfiguration $5d 6s$ vermutet werden dürfen.

Auf Termstörungen weisen ebenfalls die in den Linien beobachteten Isotopieverschiebungen hin. Für alle Übergänge $5d 6s^2 - 5d 6s 6p$ sollte man bei ungestörten Termen die gleiche Isotopieverschiebung erwarten. Das ist aber, wie die aus den Fig. 5, 7, 9 und 10 ersichtlichen Isotopieverschiebungen ($S^{175} - S^{176}$) zeigen, keineswegs der Fall.

b) Berechnung der a -Faktoren der Elektronen im Lu II aus 3D und $^3P^0$. Aus den gemessenen A -Faktoren (s. Tabelle 2) der 3D - und $^3P^0$ -Terme wurden die Aufspaltungsfaktoren a der s -, d - und p -Elektronen mit den bekannten Formeln¹³ berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Bei den von der Kopplung der Elektronenhülle abhängigen A -Faktoren der Terme 3D_2 und $^3P_1^0$ wurde in mittlerer Kopplung¹³ gerechnet, wobei die Mischungskoeffizienten der Eigenfunktionen c_1 und c_2 wie üblich der Feinstruktur entnommen wurden ($^3D_2: c_1=0,41265$, $c_2=0,91089$; $^3P_1^0: c_1=0,37914$, $c_2=0,92536$). Ferner ist von den Verhältnissen $a(d_{3/2})/a(d_{5/2})$ [s. Gl. (5)] und $a(d_{3/2})/a(d_{3/2,2}) = 16,849$ und den entsprechenden Beziehungen für das p -Elektron

$$a(p_{3/2})/a(p_{3/2}) = 7,341 \quad \text{und} \quad a(p_{3/2})/a(p_{1/2,2}) = -23,173$$

¹⁷ MEGGERS, W. F., u. B. F. SCRIBNER: Bur. Stand. J. Res. **5**, 73 (1930).

Gebrauch gemacht worden. Für das p -Elektron wurden die Relativitätskorrekturen mit $Z_i = Z - 6$ berücksichtigt (s. BARNES und SMITH¹⁸) und für $p_{\frac{1}{2}}$ die Korrekturen¹³ von BREIT-CRAWFORD-SCHAWLOW und BOHR-WEISSKOPF¹⁹ angebracht.

Die sich aus den 3D -Termen ergebenden Werte für $a(s)$ und $a(d_{\frac{3}{2}})$ in Tabelle 5 zeigen Abweichungen, die außerhalb der Fehlergrenzen der Messung liegen, was auf eine geringfügige Störung in den 3D -Termen schließen läßt. Daß die beiden $^3P^0$ -Terme einen größeren Wert für $a(s)$ liefern als die 3D -Terme, ist nicht erstaunlich, da das $6s$ -Elektron durch ein $5d$ -Elektron stärker als durch ein $6p$ -Elektron abgeschirmt wird und infolgedessen in der Konfiguration $5d\ 6s$ eine kleinere Ladungsdichte

Tabelle 6. Vergleich der $a(s)$ -Faktoren und der Isotopieverschiebungen in den Konfigurationen $5d^n\ 6s$ und $5d^{n-1}\ 6s\ 6p$

Is. V. bezogen auf die Seriengrenze d^n , $a(s)$ und Is. V. in 10^{-3} cm^{-1} .

Spektrum n	$a(s)$	Is. V.					
	Eu I ²⁰	Eu I ²⁰	Gd I ²⁰	Hf II ¹¹	Pt I ^{21*}	Hg II ²²	Pb IV ²³
	1	1	2	2	9	10	10
$5d^n\ 6s$	284	119	43	72	90	276	500 **
$5d^{n-1}\ 6s\ 6p$	334	135	53	86	112	340	600
$5d^{n-1}\ 6s\ 6p/5d^n\ 6s$	1,17	1,13	1,23	1,19	1,24	1,23	1,20

des s -Elektrons am Kernort vorhanden ist als in der Konfiguration $6s\ 6p$. Die Ladungsdichte des s -Elektrons am Kernort geht sowohl in die $a(s)$ -Faktoren als in die Isotopieverschiebungen der Terme ein¹³. Der Vergleich der $a(s)$ -Faktoren und der Isotopieverschiebungen für die Konfigurationen $5d^n\ 6s$ und $5d^{n-1}\ 6s\ 6p$ in Tabelle 6 ergibt übereinstimmend für die Spektren, bei denen Messungen vorliegen, daß die Verwandlung eines $5d$ -Elektrons in ein $6p$ -Elektron eine Zunahme der Ladungsdichte des $6s$ -Elektrons am Kernort um etwa 20% bedingt.

c) *Berechnung des magnetischen Moments und des Quadrupolmoments.* Zur Berechnung des Kern- g -Faktors g_I aus $a(p)$ und $a(d)$ und zur Bestimmung des elektrischen Kernquadrupolmoments Q aus B benötigt man die Dublettaufspaltung δW . Diese kann für das Lu I direkt dem

* Is. V. auf d^{10} statt d^9 bezogen.

** Aus der Is. V.-Konstante²¹ berechnet.

¹⁸ BARNES, R., u. W. SMITH: Phys. Rev. **93**, 95 (1954).

¹⁹ BOHR, A., u. V. WEISSKOPF: Phys. Rev. **77**, 94 (1950).

²⁰ BRIX, P.: Z. Physik **132**, 579 (1952).

²¹ BRIX, P., u. H. KOPFERMANN: Festschrift Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1951, S. 17.

²² BLAISE, J.: Thèse, Paris 1957.

²³ CRAWFORD, M. F., A. B. MCLAY u. A. M. CROOKER: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **158**, 455 (1937).

Fs-Termschema entnommen werden. Im Lu II wurde der Abstand ${}^3D_3 - {}^3D_1$ bzw. ${}^3P_2^0 - {}^3P_0^0$ benutzt und die Wolfesche Korrektur berücksichtigt. Für das p -Elektron wurde $Z_i = Z - 6^{18}$, für das d -Elektron $Z_i = Z - 11$ gesetzt.

Zur Auswertung des $a(s)$ -Faktors der 3D -Terme im Lu II ist die Kenntnis der Größe $n_a^3/Z_a^2(dn_a/dn)$ notwendig, die dem nur mangelhaft bekannten Termschema des Lu II nicht direkt entnommen werden kann. $n_a^3/Z_a^2(dn_a/dn)$ wurde deshalb auf zwei voneinander unabhängigen Wegen ermittelt:

α) Der Termwert T_s des Schwerpunkts der Konfiguration $5d^n 6s$ im II-Spektrum bezogen auf den Schwerpunkt der Konfiguration $5d^n$ im III-Spektrum ist für die Elemente Yb, Hf, Pt, Au, Hg hinreichend gut bekannt²⁴. Durch graphische Interpolation erhält man aus diesen Werten für den Schwerpunkt der Konfiguration $5d 6s$ im Lu II bezogen auf den Schwerpunkt von $5d$ im Lu III $T_s = (108300 \pm 1000) \text{ cm}^{-1}$. Ferner wird die Ritz-Korrektur $d\sigma/dT^*$ benötigt. Diese hängt für ein s -Leuchtelektron in einem alkaliähnlichen Spektrum in brauchbarer Näherung nur von der Hauptquantenzahl n des Grundzustandes und der Ionisationsstufe ab. Mit $d\sigma/dT = 1,09 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ (Mittelwert aus den II-Spektren von Ba, La, Eu, Yb, Pt, Au, Hg) folgt $n_a^3/Z_a^2(dn_a/dn) = 1,80$.

β) Nach BRIX²⁰ wurde die Größe $K = \delta T_{s-p} n_a^3/Z_a^2(dn_a/dn)$ in Abhängigkeit von δT_{s-p} graphisch interpoliert (δT_{s-p} : Term-differenz von „Rumpf + $6s$ -Elektron“ und „Rumpf + $6p$ -Elektron“; für das Lu II Abstand der Schwerpunkte der Konfigurationen $5d 6s$ und $5d 6p^{**}$). Es ergibt sich $n_a^3/Z_a^2(dn_a/dn) = 1,80$ in ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem unter α) gefundenen Wert.

Es ist bemerkenswert, daß diese beiden unabhängigen Methoden zur Auswertung von $n_a^3/Z_a^2(dn_a/dn)$ in allen Fällen, in denen sie bisher angewandt wurden (Ru I²⁵, Nd II²⁶, Gd I²⁰, Gd II²⁰, Eu I²⁰, Hf II¹⁴), sehr gut übereinstimmende Resultate geliefert haben. Diese Tatsache ist dann von Bedeutung, wenn die empirischen Daten nur zur Durchführung eines dieser Verfahren ausreichen.

Für das $6s$ -Elektron der Konfiguration $6s 6p$ kann die Größe $n_a^3/Z_a^2(dn_a/dn)$ nicht in dieser Weise ausgewertet werden, da das $6s$ -Elektron kein Lauelektron ist. Aus dem $a(s)$ -Faktor der ${}^3P^0$ -Terme ergibt

* $\sigma = n - n_a; 1 - (dn_a/dn) = (d\sigma/dT)/(\delta\sigma/dT - n_a/2 T_s)$.

** Daß von den 12 Termen der Konfiguration $5d 6p$ der Term $1P_1^0$ nicht bekannt ist¹⁷, ist wegen seines geringen statistischen Gewichts für die Berechnung des Schwerpunkts ohne Belang.

²⁴ Literatur zu den Spektren s. Joos, G., u. A. SAUR in Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Bd. I/1. Berlin 1950.

²⁵ KOPFERMANN, H., A. STEUDEL u. H. THULKE: Z. Physik **138**, 309 (1954).

²⁶ NÖLDEKE, G.: Z. Physik **143**, 274 (1955).

sich jedoch auf Grund der Ausführungen in Abschnitt 6b über die unterschiedliche Abschirmung des 6s-Elektrons durch ein 5d- und ein 6p-Elektron etwa der gleiche Wert für g_I wie aus dem $a(s)$ -Faktor der 3D -Terme.

Tabelle 7. Kern-g-Faktor des Lu^{175}

Term	g_I^{175}
$5d\ 6s^2$	${}^2D_{\frac{3}{2}}$ 0,53
	${}^2D_{\frac{5}{2}}$ 1,1
$6s^2\ 6p\ {}^2P_{\frac{3}{2}}^0$	0,592
$5d\ 6s\ {}^3D$	aus $a(s)$ 0,569
	aus $a(d)$ 0,710
$6s\ 6p\ {}^3P^0$ aus $a(p)$	0,522

die g_I -Werte herangezogen werden, die man aus ${}^2D_{\frac{3}{2}}$, ${}^2P_{\frac{3}{2}}^0$ und dem großen $a(s)$ -Faktor von 3D erhält. Dieser ist gegen Störungen sehr viel weniger empfindlich als der kleine $a(d)$ -Faktor der 3D -Terme, der einen

Tabelle 8. Elektrisches Kernquadrupolmoment des Lu^{175}
 Q^{175} in 10^{-24} cm^2 .

Term	Q^{175}
$5d\ 6s^2$	${}^2D_{\frac{3}{2}}$ 5,9
	${}^2D_{\frac{5}{2}}$ 5,0
$5d\ 6s$	3D_1 5,49
	3D_2 5,30
	3D_3 6,16
	${}^3P_1^0$ 4,27
$6s\ 6p$	${}^3P_2^0$ 3,85

anzugeben. Aus g_I^{175} folgt mit $I^{175} = \frac{7}{2}$

$$\mu_I^{175} = (2,0 \pm 0,2)\text{ KM.}$$

7. Die Kernmomente des Lu^{176}

Aus dem Verhältnis der A -Faktoren der beiden Lu-Isotope (Tabelle 3) $A^{175}/A^{176} = 1,230 \pm 0,003$, das bei Vernachlässigung der Hfs-Anomalie gleich dem Verhältnis der g_I -Werte ist, ergibt sich mit den Kerndreh-

In Tabelle 7 sind die aus den einzelnen Termen berechneten g_I -Werte des Lu^{175} zusammengestellt. Die Korrekturfaktoren¹³ von BREIT-CRAWFORD-SCHWALOW und von BOHR-WEISSKOPF wurden für einen Kernradius von $R_0 = 1,2 \cdot 10^{-13}\text{ A}^{\frac{1}{3}}\text{ cm}$ bei der Auswertung von $a(s)$ und $a(p_1)$ berücksichtigt. Tabelle 8 bringt die sich für das Lu^{175} ergebenden Q -Werte. Bei 3D_2 und ${}^3P_1^0$ wurde in mittlerer Kopplung gerechnet. Sternheimer-Korrekturen wurden nicht angebracht.

Auf Grund der Diskussion der Störungen (s. oben) sollen zur Mittelwertbildung nur die g_I -Werte herangezogen werden, die man aus ${}^2D_{\frac{3}{2}}$, ${}^2P_{\frac{3}{2}}^0$ und dem großen $a(s)$ -Faktor von 3D erhält. Dieser ist gegen Störungen sehr viel weniger empfindlich als der kleine $a(d)$ -Faktor der 3D -Terme, der einen stark abweichenden Wert für g_I liefert. Bei den Q -Werten fällt auf, daß die beiden ${}^3P^0$ -Terme völlig andere Werte für Q ergeben als die 4 Terme ${}^2D_{\frac{3}{2}}$ und ${}^3D_{1,2,3}$. Ob diese Abweichung auf eine Störung der ${}^3P^0$ -Terme durch Terme der benachbarten Konfiguration $5d\ 6p$ zurückzuführen oder eine Folge der nicht berücksichtigten Sternheimer-Korrektur ist, muß dahingestellt bleiben. Zur Mittelwertbildung sollen wie bei den g_I -Werten nur die vier einigermaßen übereinstimmenden Q -Werte von ${}^2D_{\frac{3}{2}}$ und ${}^3D_{1,2,3}$ benutzt werden. Als Resultat ist demnach

$$g_I^{175} = 0,57 \pm 0,05$$

$$\text{und } Q^{175} = (5,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-24}\text{ cm}^2$$

impulsquantenzahlen $I^{175} = \frac{7}{2}$ und $I^{176} = 6$ für das Verhältnis der magnetischen Kernmomente

$$\mu_I^{175} / \mu_I^{176} = 0,7175 \pm 0,0050.$$

Dabei wurde zu dem Meßfehler noch ein Fehler von 0,5 % addiert, um der nicht berücksichtigten Hfs-Anomalie Rechnung zu tragen. Mit dem oben ermittelten Wert für μ_I^{175} folgt für das magnetische Kerndipolmoment des Lu^{176}

$$\mu_I^{176} = (2,8 \pm 0,3) \text{ KM.}$$

Das Verhältnis der B -Faktoren aus Tabelle 3 ist gleich dem Verhältnis der Kernquadrupolmomente der beiden Isotope. Somit ist

$$Q^{175} / Q^{176} = 0,69 \pm 0,04$$

und

$$Q^{176} = (8 \pm 1) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

Auf Grund der Termschemata für Nukleonen in stark deformierten Kernen, die von MOTTELSON und NILSSON²⁷ berechnet wurden, läßt sich bei bekannter Kerndeformation, d.h. bei bekanntem Quadrupolmoment, eine Voraussage über die für die Kerndrehimpulsquantenzahl des betreffenden Kernes zu erwartenden Werte machen. Für das Lu^{176} ergibt sich folgendes: Das 71. Proton des Lu^{176} kann nach dem berechneten Termschema der Protonen in einem Zustand $\Omega_p = \frac{7}{2}^+$ oder $\Omega_p = \frac{5}{2}^+$ (Ω_p : Projektion des Nukleonendrehimpulses auf die Kernsymmetrieachse) eingebaut werden. Diese beiden Zustände liegen dicht beieinander, so daß sich nicht entscheiden läßt, welcher zuerst besetzt wird. Im Lu^{175} ist $\Omega_p = \frac{7}{2}^+$ realisiert. Der Zustand $\Omega_p = \frac{9}{2}^-$ liegt im berechneten Termschema höher, darf aber wohl für das 71. Proton des Lu^{176} nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Für das 105. Neutron des Lu^{176} kommen nach dem Termschema für Neutronen die benachbarten Zustände $\Omega_p = \frac{5}{2}^-$ und $\Omega_p = \frac{7}{2}^-$ in Frage. (Im Hf^{177} , das ebenfalls 105 Neutronen besitzt, ist $\Omega_p = \frac{7}{2}^-$.) Mit den genannten Ω_p für das 76. Proton (p) und für das 105. Neutron (n) erhält man als größtmögliche Werte für die Kerndrehimpulsquantenzahl des Lu^{176} : $I^{176} = 7$ ($p: \frac{7}{2}^+, n: \frac{7}{2}^-$); $I^{176} = 6$ ($p: \frac{7}{2}^+, n: \frac{5}{2}^-$); $I^{176} = 6$ ($p: \frac{5}{2}^+, n: \frac{7}{2}^-$); $I^{176} = 5$ ($p: \frac{5}{2}^+, n: \frac{5}{2}^-$). Das sind gerade die Werte, die auch die Messung (s. Abschnitt 3 b und 5) ergeben hat. Berücksichtigt man für das 76. Proton noch $\Omega_p = \frac{9}{2}^-$, so sind $I^{176} = 8$ ($p: \frac{9}{2}^-, n: \frac{7}{2}^-$) und $I^{176} = 7$ ($p: \frac{9}{2}^-, n: \frac{5}{2}^-$) ebenfalls möglich.

²⁷ MOTTELSON, B. R., u. S. G. NILSSON: Phys. Rev. **99**, 1615 (1955).

8. Bemerkungen zur Feinstruktur und Hyperfeinstruktur im Lu III-Spektrum

5 Linien des Lu III-Spektrums wurden von MEGGERS und SCRIBNER¹⁷ in ein Termschema eingeordnet. Dabei wurde die Linie λ 2603 Å dem Übergang $5d\ ^2D_{3/2} - 6p\ ^2P_{3/2}^0$ zugeschrieben. Daß diese Zuordnung

Tabelle 9. Neuordnung des Termschemas des Lu III

Bei den Termen steht der Termwert in cm^{-1} , gemessen vom Grundzustand $^2S_{1/2}$; in den Feldern die Wellenlänge der Linien in Å.

	$6s\ ^2S_{1/2}$ 0	$5d\ ^2D_{3/2}$ 5708,0	$5d\ ^2D_{5/2}$ 8648,1
$6p\ ^2P_{1/2}^0$ 38400,7	2603,34	3057,90	
$6p\ ^2P_{3/2}^0$ 44705,0	2236,19	2563,53	2772,58

nicht richtig sein kann, ergibt sich aus der in einer späteren Arbeit von MEGGERS und SCRIBNER¹¹ gefundenen Hfs-Aufspaltung dieser Linie in 2 Komponenten, die einen Abstand von $1600 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ besitzen. Da diese außerordentlich große Hfs-Aufspaltung nur von einem 6s-Elektron herrühren kann, muß die Linie λ 2603 Å einem Übergang $6s - 6p$ zugehören. Das

Tabelle 10. Vergleich der Dublettaufspaltungen des tiefsten d-Elektrons in den I-, II- und III-Spektren von Sc, Y, La und Lu

Werte in cm^{-1} . Dublettaufspaltung des Lu III nach Tabelle 9, eingeklammerter Wert nach MEGGERS und SCRIBNER¹⁷.

Spektrum	Konfiguration	Termabstand	Sc	Y	La	Lu
I	$d s^2$	$^2D_{3/2} - ^2D_{5/2}$	168	530	1053	1994
II	$d s$	$^3D_3 - ^3D_1$	178	610	1355	2403
III	d	$^2D_{3/2} - ^2D_{5/2}$	198	725	1603	2940 (2344)

ein neues Termschema für diese Linien angegeben, das eine befriedigende Erklärung der an λ 2603 Å beobachteten Hfs erlaubt.

Tabelle 10 bringt einen Vergleich der Dublettaufspaltungen des tiefsten d-Elektrons in den I-, II- und III-Spektren der Elemente Sc, Y, La und Lu. Bei Sc, Y und La wächst die Dublettaufspaltung vom I- zum III-Spektrum. Für das Lu ist das auf Grund der Neuordnung des Termschemas in Tabelle 9 jetzt ebenfalls der Fall, während nach dem Termschema von MEGGERS und SCRIBNER die Dublettaufspaltung des

²⁸ BRIX, P., u. H. KOPFERMANN in Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., B. I/5. Berlin 1952.

5*d*-Elektrons im Lu III kleiner als die Dublettaufspaltung im Lu II war (eingeklammelter Wert in Tabelle 10).

Aus der an der Linie λ 2603 Å gemessenen Hfs-Aufspaltung läßt sich das magnetische Kernmoment des Lu¹⁷⁵ berechnen. Der Abstand $\Delta\nu$ der beiden beobachteten Komponenten rührt im wesentlichen von der Hfs-Aufspaltung des $^2S_{\frac{1}{2}}$ her, wird aber durch die nicht aufgelöste Aufspaltung des $^2P_{\frac{3}{2}}^0$ noch beeinflusst. Aus $\Delta\nu = 1600 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich für den A' -Faktor der Linie $A' = 400 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Dabei ist $A' = A(^2S_{\frac{1}{2}}) - \alpha A(^2P_{\frac{3}{2}}^0)$ mit $\alpha = [J(J+1) - 1]/J(J+1) = -\frac{1}{3}$ (vgl. BRIX²⁰). Mit der Dublettaufspaltung des 6*p*-Elektrons (s. Tabelle 9) $\delta W = 6304 \text{ cm}^{-1}$ erhält man für den $a(p_{\frac{1}{2}})$ -Faktor $a(p_{\frac{1}{2}}) = A(^2P_{\frac{3}{2}}^0) = 135 g_I^{175} \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Zur Auswertung von $A(^2S_{\frac{1}{2}}) = a(s)$ benötigt man die Größe $n_a^3/Z_a^2(dn_a/dn)$ für das 6*s*-Elektron des Lu III. Diese kann, da $\delta T_{s-p} = 42604 \text{ cm}^{-1}$ für das Lu III bekannt ist, nach Abschnitt 6, c, β durch Interpolation zwischen den K -Werten von La III und Tl III bestimmt werden (La III: $\delta T_{s-p} = 30281 \text{ cm}^{-1}$, $K = 57490 \text{ cm}^{-1}$; Tl III: $\delta T_{s-p} = 74240 \text{ cm}^{-1}$, $K = 57770 \text{ cm}^{-1}$). Für das Lu III findet man $K = (57600 \pm 600) \text{ cm}^{-1}$ und $n_a^3/Z_a^2(dn_a/dn) = 1,35 \pm 0,14$. Damit wird $a(s) = 748 g_I^{175} \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Aus A' , $a(s)$ und $a(p_{\frac{1}{2}})$ ergibt sich für den Kern- g -Faktor $g_I^{175} = 0,50$ und für das magnetische Kernmoment $\mu_I^{175} = 1,8 \text{ KM}$. Der Fehler aus Messung und Auswertung dürfte mindestens 20% betragen. Die Übereinstimmung mit dem aus dem Lu I- und dem Lu II-Spektrum gefundenen Wert $\mu_I^{175} = 2,0 \text{ KM}$ ist also als sehr befriedigend zu bezeichnen.

Herrn Prof. Dr. H. KOPFERMANN möchte ich für seine lebhafte Anteilnahme an dem Fortgang dieser Arbeit herzlich danken. Herrn cand. phys. O. LOEBICH und Herrn cand. phys. G. HIMMEL danke ich für ihre Hilfe bei den Messungen und der Auswertung der Registrierkurven. Die benötigten dielektrischen Fabry-Perot-Verspiegelungen wurden freundlicherweise von Herrn Dipl.-Phys. S. STOTZ aufgedampft. Die benutzte Registriereinrichtung wurde zum größten Teil von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Mainz

Zur Theorie der Kerbwirkung bei Supraleitern

Von

G. U. SCHUBERT

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. Juni 1958)

Es werden strenge Lösungen der Londonschen Gleichungen entwickelt und diskutiert, die folgenden Anordnungen entsprechen: Unendlicher, supraleitender Halbraum im Magnetfeld mit unendlich langer Kerbe parallel zum Magnetfeld. Als Querschnitt für die Kerbe werden Halbkreis und Halbellipse gewählt. Der Grenzübergang zur sehr tiefen schmalen Kerbe mit parabolischem Querschnitt wird durchgeführt. Für eine beliebige Kerbe, deren Tiefe klein gegen die Eindringtiefe ist, kann man die Erhöhung der Londonschen Spannungen im Kerbgrund nach einem einfachen hydrodynamischen Modell berechnen, dessen Brauchbarkeit an Hand der strengen Lösungen geprüft wird.

Einleitung

Es handelt sich im folgenden um die Herleitung und Diskussion spezieller Lösungen der Londonschen Gleichungen. Die Frage ihrer Anwendbarkeit ist in einer früheren Arbeit¹ bereits diskutiert worden.

Vor einiger Zeit fand M. NÄBAUER² bei Messungen an supraleitenden Hohlzylindern im zirkularen Magnetfeld eine niedrigere kritische Feldstärke als er es theoretisch erwartet hatte. Er deutete dies durch die Erhöhung der Londonschen Spannungen infolge feiner Rillen in der Innenwandung des Hohlzylinders parallel zu den Magnetfeldlinien und schätzte diese Erhöhung der Londonschen Spannungen ab. Derartige Effekte sollen als „Kerbwirkung“ bezeichnet werden. Die Kerbwirkung ist anschaulich sofort zu verstehen: In einem supraleitenden Halbraum, an dem ein Magnetfeld H_0 liegt, fließen die Abschirmströme quer zur Feldrichtung parallel zur Oberfläche. Ist in den Halbraum eine unendlich lange Kerbe in Feldrichtung eingeschnitten, dann sind die äußersten Stromlinien gezwungen, sich um die Kerbe zu legen. Dadurch werden alle Stromlinien in der Nähe des Kerbgrundes zusammengedrängt, was dort eine Vergrößerung der Londonschen Spannungen zur Folge hat. Mit Kerbgrund ist dabei der tiefste Punkt einer Kerbe, bzw. die Verbindungsgerade aller tiefsten Punkte, gemeint. Diese Bezeichnungen sind dieselben wie in der Elastizitätstheorie (vgl. etwa

¹ SCHUBERT, G. U., u. H. SCHMAUCH: Z. Physik **151**, 396 (1928).

² NÄBAUER, M.: Z. Physik **141**, 416 (1955).

H. NEUBER³⁾, wie überhaupt eine gewisse Analogie zur Elastizitätstheorie besteht. Dort untersucht man die Beeinflussung des Spannungstensors durch Kerben, hier des Londonschen Spannungstensors.

Eine Diskussion der Kerbwirkung ist aber meist nur dann durchführbar, wenn man Kerben von geometrisch vorgegebener Gestalt betrachtet. Es zeigt sich, wie sogleich näher ausgeführt werden wird, daß das Problem der unendlich langen Kerbe im Halbraum parallel zur Feldrichtung das wichtigste ist. Mathematisch ist es am einfachsten, weil alle geometrischen und physikalischen Größen nur von den zwei Koordinaten in einer Ebene senkrecht zum Feld abhängen. Physikalisch ist es dadurch ausgezeichnet, daß es die größte durch die Geometrie der Kerbe bedingte Erhöhung der Londonschen Spannungen liefert. Damit ist gemeint, daß die Spannungserhöhung abnimmt, wenn man etwa das Feld aus der Richtung der Kerbe herausdreht, und daß eine Kerbe endlicher Länge eine niedrigere Spannungserhöhung bewirkt als eine unendlich lange; z. B. ergibt eine Kerbe mit halbkreisförmigem Querschnitt von unendlicher Länge parallel zum Feld eine größere Spannungserhöhung als eine halbkugelförmige Einbuchtung. Diese Behauptung können wir hier nur für den Fall plausibel machen, daß die linearen Abmessungen des Querschnitts der Kerbe klein gegen die Eindringtiefe sind. Zu diesem Zweck betrachte man die Londonsche Gleichung:

$$\operatorname{rot} \mathfrak{S} = - \frac{\beta^2 c}{4\pi} \mathfrak{S}. \quad (\text{E.1})$$

Man faßt eine Schicht unter der Oberfläche des Halbraums ins Auge, deren Dicke klein gegen die Eindringtiefe ist. Innerhalb dieser Schicht sind die Stromlinien fast äquidistant. Bringt man eine so kleine Kerbe an, daß sie nur wenig in diese Schicht hineinragt, dann wird sich die Verteilung der Stromlinien nur innerhalb solcher Längen ändern, die klein gegen die Eindringtiefe sind. Man kann daher die rechte Seite von (E.1) als Störungsglied auffassen und in nullter Näherung

$$\operatorname{rot} \mathfrak{S} \approx 0 \quad (\text{E.2})$$

setzen. Wegen

$$\operatorname{div} \mathfrak{S} = 0 \quad (\text{E.3})$$

ergeben sich also die, die Hydrodynamik der idealen wirbelfreien inkompressiblen Flüssigkeit beherrschenden, Gleichungen.

Wir werden aber in Teil 1 und 2 finden, daß die aus den strengen Lösungen der Londonschen Gleichungen, für halbkreisförmigen und halbellipsenförmigen Kerbenquerschnitt, bestimmten Spannungserhöhungen im Kerbgrund für Querschnittsradien, bzw. Ellipsenachsen, die

³ NEUBER, H.: Kerbspannungslehre. Berlin: Springer 1937.

klein gegen die Eindringtiefe sind, in erster Näherung mit den aus dem „hydrodynamischen Modell“ sich ergebenden übereinstimmen. Damit ist unsere Behauptung zwar nicht in vollem Umfang bewiesen, aber doch gestützt.

Ferner kann man annehmen, daß man, falls man es mit dicker Supraleitern beliebiger Gestalt zu tun hat, von der Halbraumnäherung ausgehen darf. Damit ist folgendes gemeint: Man berechnet zunächst die Feldverteilung außerhalb des Supraleiters, falls er einfach zusammenhängend ist, *formal* durch die Annahme verschwindender Permeabilität. Die Umgebung eines Aufpunktes auf der Oberfläche nimmt man dann als unendlichen Halbraum an. Deswegen ist es nicht erforderlich, Kerben in dicken Zylindern, Kugeln, Platten usw. zu behandeln. Von Kerben in dünnen Supraleitern zu sprechen, ist nur dann sinnvoll, wenn die Kerbtiefe klein gegen die Abmessungen des Supraleiters ist. In diesem Fall müßte man wohl die hydrodynamische Abschätzung (E.1) bis (E.3) benützen, um wenigstens extreme Grenzfälle näherungsweise behandeln zu können.

Das hydrodynamische Modell macht die oben gemachte Bemerkung verständlich, wonach eine unendlich lange Kerbe parallel zum Feld die maximale Stromdichtenvergrößerung liefert. Für diese Vergrößerung ist nämlich nur die Komponente des Magnetfeldes parallel zur Kerbe maßgebend. Andererseits vermindert endliche Länge der Kerbe die Verstärkung. So ist z.B. beim Umströmen eines Kreiszyinders der Verstärkungsfaktor 2, beim Umströmen einer Kugel nur 1,5. Zur Lösung der Strömungsaufgabe spiegelt man die Kerbe an der Ebene des Halbraums, weil der Rand des Supraleiters äußerste Stromlinie ist. Daher haben wir von der Umströmung eines Zylinders oder einer Kugel gesprochen.

1. Kerbe von halbkreisförmigem Querschnitt im Halbraum

In Fig. 1 ist ein kartesisches x, y, z -Koordinatensystem gezeichnet. Statt x, y verwenden wir gleichzeitig die Polarkoordinaten r, φ in der x, y -Ebene. Der Radius des Halbkreises in Fig. 1 sei a . Dabei wollen wir alle Längen in Vielfachen der Eindringtiefe messen. Die elektromagnetischen Größen werden im Gaußschen Maßsystem angeschrieben, so daß zwischen der Londonschen Konstanten λ und der reziproken Eindringtiefe β^{-1} die Beziehung

$$\beta^2 = \frac{4\pi}{c^2\lambda} \quad (1.1)$$

besteht.

Ein supraleitender Halbraum mit unendlich langer Kerbe von halbkreisförmigem Querschnitt ist durch folgende Ungleichungen definiert:

$r \geq a$; $-\frac{\pi}{2} \leq \varphi \leq \frac{\pi}{2}$. In dem übrig bleibenden Gebiet verlaufe ein homogenes Magnetfeld H_0 parallel zur z -Achse.

Wegen der Invarianz des Problems gegenüber Translationen in der z -Richtung hängen alle Größen nur von x, y bzw. r, φ ab. Außerdem kann das Magnetfeld auch im Supraleiter nur eine z -Komponente H_z besitzen, die der Gleichung

$$\Delta H_z - H_z = 0 \quad (1.2)$$

genügt (in unseren Längeneinheiten). Die Beziehung $c \operatorname{rot} \mathfrak{S} = 4\pi \mathfrak{S}$ lautet in Polarkoordinaten unter Beachtung der Einheiten:

$$\mathfrak{S}_r = \frac{1}{4\pi\lambda} \frac{1}{r} \frac{\partial H_z}{\partial \varphi}, \quad (1.3)$$

$$\mathfrak{S}_\varphi = -\frac{1}{4\pi\lambda} \frac{\partial H_z}{\partial r}. \quad (1.4)$$

Der Ansatz $H_z = H_0 \exp(-x) \equiv H_0 \exp(-r \cdot \cos \varphi)$ genügt (1.2) und der Randbedingung $H_z = H_0$ längs der Ränder $r > a$, $\varphi = \pm \pi/2$, nicht dagegen längs des Halbkreises $r = a$.

Wir müssen also eine solche Lösung von (1.2) hinzunehmen, die auf den Rändern $r > a$, $\varphi = \pm \pi/2$ verschwindet und auf dem Halbkreis dafür sorgt, daß auch hier $H_z = H_0$ wird. Eine spezielle Lösung von (1.2) ist $K_m(r) \cos(m\varphi)$. $K_m(r)$ ist eine modifizierte Hankelsche Funktion (vgl. ⁴). Eine von ihr linear unabhängige Zylinderfunktion scheidet aus, da nur $K_m(r)$ für $r \rightarrow \infty$ verschwindet. Damit die Lösung für $\varphi = \pm \pi/2$ verschwindet, muß m eine ungerade Zahl sein. Somit ergibt sich als gesamter Lösungsansatz, der gliedweise (1.2) genügt, mit zunächst unbestimmten Koeffizienten α_n :

$$H_z = H_0 \left\{ e^{-r \cos \varphi} + \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \frac{K_{2n+1}(r)}{K_{2n+1}(a)} \cos(2n+1)\varphi \right\}. \quad (1.5)$$

Die Nenner in der Summe könnte man mit den α_n zu neuen Koeffizienten zusammenziehen. Die Randbedingungen schreiben sich aber bequemer, wenn aus den zunächst unbestimmten Koeffizienten den Faktor $(K_{2n+1}(a))^{-1}$ abspaltet.

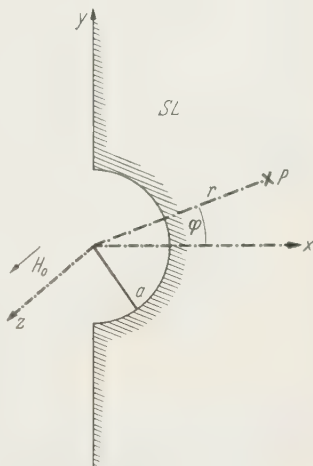


Fig. 1. Supraleitender unendlicher Halbraum mit Kerbe von halbkreisförmigem Querschnitt

⁴ MAGNUS, W., u. F. OBERHETTINGER: Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik, 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1948.

Längs der Ränder $r > a$, $\varphi = \pm \pi/2$ ist $H_z = H_0$. Damit dies auch längs des Halbkreises der Fall ist, muß

$$\sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \cos(2n+1)\varphi = 1 - e^{-a \cos \varphi} \quad (1.6)$$

für alle φ im Intervall $-\pi/2 \dots \pi/2$ gelten. Im Intervall $0 \dots \pi/2$ bilden die $\cos(2n+1)\varphi$ ein vollständiges orthogonales Funktionssystem. Dies dient zur Ermittlung der α_n :

$$\alpha_n = \frac{4}{\pi} \int_0^{\pi/2} (1 - e^{-a \cos \varphi}) \cos(2n+1)\varphi \, d\varphi. \quad (1.7)$$

Man kennt aber die Reihe (vgl. ⁴, S. 27):

$$e^{i w \cos \varphi} = \sum_{\mu=0}^{\infty} \varepsilon_{\mu} e^{i \mu \frac{\pi}{2}} J_{\mu}(w) \cos \mu \varphi, \quad \varepsilon_0 = 1, \quad \varepsilon_{1,2,\dots} = 2. \quad (1.8)$$

Setzt man hier $w = ia$ und führt die modifizierten Besselschen Funktionen

$$I_{\nu}(a) = e^{-i \nu \frac{\pi}{2}} J_{\nu}(ia) \quad (1.9)$$

ein, die für reelles a reell werden, dann läßt sich (1.8) in der Form

$$e^{-a \cos \varphi} = I_0(a) - 2 \cdot \sum_{\mu=0}^{\infty} I_{2\mu+1}(a) \cos(2\mu+1)\varphi + \left. \begin{aligned} &+ 2 \cdot \sum_{\mu=0}^{\infty} I_{2\mu+2}(a) \cos(2\mu+2)\varphi \end{aligned} \right\} \quad (1.10)$$

schreiben. Eintragung von (1.10) in (1.7) liefert lauter elementare Integrale. Kurze Zwischenrechnung ergibt:

$$\alpha_n = \frac{4(-1)^n}{\pi} \left\{ \frac{1 - I_0(a)}{2n+1} + \frac{\pi}{2} (-1)^n I_{2n+1}(a) + \right. \\ \left. + 2 \sum_{\mu=0}^{\infty} (-1)^{\mu} I_{2\mu+2}(a) \frac{2n+1}{(2n+1)^2 - 4(\mu+1)^2} \right\}. \quad (1.11)$$

Durch Differentiationen der Reihe (1.5) findet man die Stromdichten, wobei zweckmäßigerweise von der Relation (vgl. ⁴)

$$K'_{\nu}(w) = \frac{\nu}{w} K_{\nu}(w) - K_{\nu+1}(w). \quad (1.12)$$

Gebrauch gemacht wird:

$$\mathfrak{I}_r = \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \left\{ \sin \varphi e^{-r \cos \varphi} - \frac{1}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n (2n+1) \frac{K_{2n+1}(r)}{K_{2n+1}(a)} \sin(2n+1)\varphi \right\}, \quad (1.13)$$

$$\mathfrak{I}_{\varphi} = \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \left\{ \cos \varphi e^{-r \cos \varphi} - \frac{1}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \frac{(2n+1) K_{2n+1}(r) - r K_{2n+2}(r)}{K_{2n+1}(a)} \cos(2n+1)\varphi \right\}. \quad (1.14)$$

Uns interessiert vor allem die Stromdichte im Punkt $r=a$, $\varphi=0$:

$$[\mathfrak{J}_\varphi]_{a,0} = \mathfrak{J}_{\max} = \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \left\{ e^{-a} - \frac{1}{a} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \left[(2n+1) - a \frac{K_{2n+2}(a)}{K_{2n+1}(a)} \right] \right\}. \quad (1.15)$$

Daß dies die maximale Stromdichte ist, kann natürlich bewiesen werden. Doch ist der Beweis trivial.

Die maximale Stromdichte soll für die beiden Grenzfälle $a \gg 1$ und $a \ll 1$ diskutiert werden:

$$a \gg 1$$

Der Radius des Halbkreises ist also groß gegen die Eindringtiefe. Für die in (1.7) und (1.15) auftretenden modifizierten Hankelschen Funktionen kennt man asymptotische Entwicklungen (vgl. 4):

$$K_\nu(a) \sim \sqrt{\frac{\pi}{2a}} e^{-a} \left\{ 1 + \frac{4\nu^2 - 1}{8a} + O(a^{-2}) \right\}. \quad (1.16)$$

Die Auswertung des Integrales in (1.7) mittels der Reihe (1.10) ist für $a \gg 1$ unzweckmäßig. Besser ist es direkt von (1.7) auszugehen. Man schreibt zur Abkürzung:

$$S_n(a) = \int_0^{\pi/2} e^{-a \cos \varphi} \cos(2n+1)\varphi. \quad (1.17)$$

Damit wird aus (1.7)

$$\alpha_n = \frac{4}{\pi} \left[\frac{(-1)^n}{2n+1} - S_n(a) \right]. \quad (1.18)$$

Der Integrand in (1.17) ist wegen des großen Faktors im Exponenten praktisch nur in der Nähe von $\varphi = \frac{\pi}{2}$ von Null verschieden. Für $\varphi = \frac{\pi}{2}$ ist er natürlich Null. Wir substituieren $\varphi = \frac{\pi}{2} - u$:

$$S_n(a) = (-1)^n \int_0^{\pi/2} e^{-a \sin u} \sin(2n+1)u \, du. \quad (1.19)$$

Da nur die $u \ll 1$ etwas zum Integral beitragen, dürfen wir im Exponenten $\sin u \approx u$ setzen und als obere Integrationsgrenze ∞ statt $\frac{\pi}{2}$ wählen.

Damit wird:

$$S_n(a) = (-1)^n \frac{2n+1}{a^2 + (2n+1)^2}. \quad (1.20)$$

Man trägt (1.20) in (1.18) und das Ergebnis in (1.7) ein. Mit den so erhaltenen α_n wird aus (1.15):

$$\mathfrak{J}_{\max} = \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \left\{ e^{-a} + \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{K_{2n+2}(a)}{K_{2n+1}(a)} - \frac{2n+1}{a} \right] \left[1 + O\left(\frac{1}{a^2}\right) \right] \right\}. \quad (1.21)$$

Unter Verwendung von (1.16) wird der Quotient der beiden modifizierten Hankelfunktionen gebildet. Damit ergibt sich:

$$\mathfrak{J}_{\max} = \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \frac{1}{\pi} \left[1 + \frac{1}{2a} + O\left(\frac{1}{a^2}\right) \right] \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1}. \quad (1.22)$$

Die rechts auftretende Reihe ist gerade $\pi/4$ (vgl.⁴⁾), so daß

$$\mathfrak{J}_{\max} = \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \left\{ 1 + \frac{1}{2a} + O\left(\frac{1}{a^2}\right) \right\} \quad (1.23)$$

ist. Zum Vergleich rechnet man folgendes Problem durch:

Eine kreiszylindrische Bohrung vom Radius a in einem unendlichen Supraleiter enthalte ein homogenes Magnetfeld H_0 parallel zur Zylinderachse. Im Supraleiter ist

$$H_z = H_0 \frac{K_0(r)}{K_0(a)}. \quad (1.24)$$

An der Innenwand der Bohrung wird die Stromdichte:

$$\mathfrak{J}_{\max} = \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \frac{-K'_0(a)}{K_0(a)} = \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \left[1 + \frac{1}{2a} + O\left(\frac{1}{a^2}\right) \right]. \quad (1.25)$$

Die Stromdichten (1.23) und 1.25) stimmen einschließlich der Glieder der Ordnung $1/a$ überein. Die Lösung $H_0 \exp(-x)$, die wir wegen der Ränder $r \geq a$, $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$ eingeführt hatten, ist nämlich für alle φ , die nicht gerade in der Nähe von $\pm \frac{\pi}{2}$ liegen, praktisch Null, so daß die beiden Probleme näherungsweise übereinstimmen. Daß dabei im Ansatz (1.5) ungerade \cos verwendet werden, während (1.24) von φ unabhängig ist, stört nicht, da man die Funktion $f(\varphi) \equiv 1$ im (offenen) Intervall $0 \dots \frac{\pi}{2}$ nach ungeraden \cos entwickeln kann.

$$\underline{a \ll 1}$$

Der Radius des Halbkreises ist klein gegen die Eindringtiefe.

Hier ist (1.11) brauchbar. Für alle hier und in (1.15) auftretenden modifizierten Zylinderfunktionen sind Entwicklungen um den Nullpunkt bekannt (vgl.⁴⁾):

$$I_\nu(a) = \left(\frac{a}{2}\right)^\nu \left[\frac{1}{\nu!} + \frac{a^2}{4(\nu+1)!1!} + \dots \right], \quad (1.26)$$

$$K_0(a) = \log \frac{2}{\gamma a} + O(a^2 |\log a|) \quad (1.27)$$

$$K_\nu(a) = \frac{2^{\nu-1}}{a} (\nu-1)! (1 + O(a^2)) + O(a^2 |\log a|) \quad (1.28)$$

γ ist die Euler-Mascheronische Konstante (0,577 ...). Mit (1.26), (1.27) und (1.28) erhält man aus (1.15) unter Beachtung von (1.11) nach einiger elementarer Zwischenrechnung:

$$\mathfrak{I}_{\max} = \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \left\{ 2 - a + \frac{a}{\pi} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n-1} - \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\mu}{2\mu+3} \right] + O(a^2) \right\}. \quad (1.29)$$

Die beiden rechtsstehenden Reihen heben sich bis auf die beiden ersten Glieder der ersten Reihe auf. Somit ist:

$$\mathfrak{I}_{\max} = \frac{2H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \left\{ 1 - \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \right) a + O(a^2) \right\}. \quad (1.30)$$

Bis auf Glieder der Ordnung (Kerbenradius/Eindringtiefe) stimmt der Ausdruck mit der Aussage der in der Einleitung erläuterten hydrodynamischen Näherung überein. Das Vorzeichen des zweiten Termes in der Klammer $\{ \}$ zeigt, daß die hydrodynamische Näherung eine obere Grenze für \mathfrak{I}_{\max} liefert.

2. Kerbe von halbelliptischem Querschnitt im Halbraum

Das in Fig. 1 gezeichnete kartesische x, y, z -Koordinatensystem ist in Fig. 2 noch einmal angedeutet. Statt der x, y -Koordinaten verwenden wir gleichzeitig in der x, y -Ebene die Koordinaten des elliptischen Zylinders ξ und η , die folgendermaßen definiert sind (vgl. ⁵):

$$x = l \operatorname{Coj} \xi \cos \eta, \quad y = l \operatorname{Sin} \xi \sin \eta, \quad 0 \leq \xi < \infty, \quad -\pi < \eta \leq \pi. \quad (2.1)$$

Der supraleitende Halbraum mit unendlich langer Kerbe, dessen Querschnitt eine halbe Ellipse (Achsen a und b , $a \geq b$) ist, wird durch die Ungleichungen $\xi \geq \xi_0$, $-\frac{\pi}{2} \leq \eta \leq \frac{\pi}{2}$ definiert, wobei $\xi_0 = \operatorname{ArCoj}(a/l)$ ist. Die Gl. (1.2) für die einzige Komponente des Magnetfeldes H_z im Supraleiter lautet in den Koordinaten ξ und η ⁵:

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - l^2 (\operatorname{Sin}^2 \xi + \sin^2 \eta) \right\} H_z = 0. \quad (2.2)$$

Die Stromdichten erhält man aus:

$$\mathfrak{J}_\xi = [4\pi\lambda l^2 (\operatorname{Sin}^2 \xi + \sin^2 \eta)]^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial H_z}{\partial \eta}, \quad (2.3)$$

$$\mathfrak{J}_\eta = -[4\pi\lambda l^2 (\operatorname{Sin}^2 \xi + \sin^2 \eta)]^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial H_z}{\partial \xi}. \quad (2.4)$$

Wiederum überlagert man der Lösung

$$H_z = H_0 \exp(-x) \equiv H_0 \exp(-l \operatorname{Coj} \xi \cos \eta)$$

⁵ MEIXNER, J., u. F. W. SCHÄPFKE: Mathieusche Funktionen und Sphäroidfunktionen: Berlin-Göttingen-Heidelberg. Springer 1954.

eine Summe von Lösungen von (2.2), die für $\eta = \pm \frac{\pi}{2}$ verschwinden. An die Stelle der $\cos((2n+1)\varphi)$ in (1.5) treten die $ce_{2n+1}(\eta, -\frac{l^2}{4})$ (vgl. ⁵, ★). An Stelle der $K_{2n+1}(r)$ in (1.5) treten modifizierte Mathiesche Funktionen (vgl. ¹). Damals konnten wir die Ce_{2n+1}

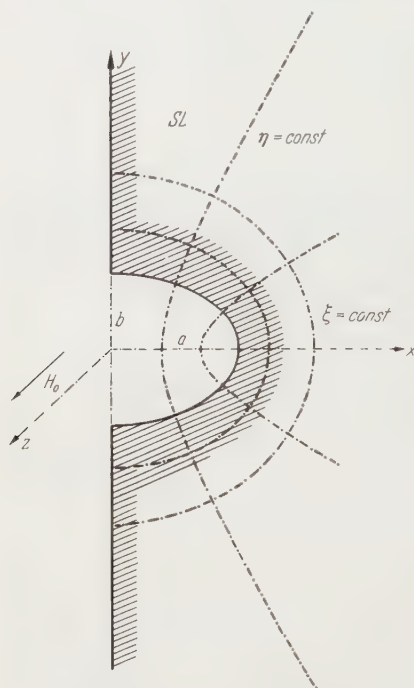


Fig. 2. Supraleitender unendlicher Halbraum mit Kerbe, deren Querschnitt eine Halbellipse ist

$(\xi, -\frac{l^2}{4})$ benützen. Diese wachsen jedoch mit ξ über alle Grenzen. Die Ce entstanden aus den ce durch die Substitution $Ce(\xi, -\frac{l^2}{4}) = ce(i\xi, -\frac{l^2}{4})$. Die Ce hängen also eng mit den periodischen Lösungen der Mathieschen Differentialgleichung zusammen. Diese Differentialgleichung besitzt aber noch Lösungen, welche unperiodisch sind (⁵, S. 189). Aus diesen nichtperiodischen Lösungen lassen sich durch Linearkombination mit den periodischen weiteren nichtperiodische Lösungen aufbauen. Unter den zugehörigen modifizierten Funktionen ist eine besonders ausgezeichnete Klasse $M_v^{(i)}(\xi, h)$. Bezeichnet man eine Besselsche Funktion mit $\mathfrak{B}_v^{(1)}$, eine Neumannsche mit $\mathfrak{B}_v^{(2)}$, die beiden Hankelschen mit $\mathfrak{B}_v^{(3,4)}$, dann gilt nämlich asymptotisch (⁵, S. 169):

$$M_v^{(i)}(\xi, h) \sim \mathfrak{B}_v^{(i)}(2h \operatorname{Cof} \xi). \quad (2.5)$$

In unserem Fall ist $h = il/2$. Deswegen müssen wir die Funktionen $M_{2n+1}^{(3)}(\xi, il/2)$ wählen.

Die hier benutzten Funktionen ce und $M^{(3)}$ sollen zunächst durch ihre einfachsten Reihendarstellungen eingeführt werden:

$$ce_{2n+1}(\eta, -\frac{l^2}{4}) = \sum_{r=0}^{\infty} A_{2r+1}^{(2n+1)}(-\frac{l^2}{4}) \cos(2r+1)\eta, \quad (2.6)$$

★ Wegen aller im folgenden benützten Definitionen und Eigenschaften der Mathieschen Funktionen und der modifizierten Mathieschen Funktionen, einschließlich ihrer Darstellung durch konvergente oder semikonvergente Reihen, muß auf das Buch von MEIXNER und SCHÄFKE⁵ verwiesen werden.

z. B.

$$\text{ce}_1\left(\eta, -\frac{l^2}{4}\right) = \cos \eta + \frac{l^2}{32} \cos 3\eta + \frac{l^4}{16} \left[\frac{\cos 5\eta}{192} - \frac{\cos 3\eta}{64} - \frac{\cos \eta}{128} \right] + \dots \quad (2.6a)$$

$$M_{2n+1}^{(3)}\left(\xi, \frac{il}{2}\right) \equiv \text{Mc}_{2n+1}^{(3)}\left(\xi, \frac{il}{2}\right) = \left\{ \text{ce}_{2n+1}\left(O, -\frac{l^2}{4}\right)^{-1} \times \right. \\ \left. \times \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^{n+r} A_{2r+1}^{(2n+1)}\left(-\frac{l^2}{4}\right) H_{2r+1}^{(1)}(il \mathfrak{U} \xi) \right\} \quad (2.7)$$

Man findet diese Reihen in ⁵, auf S. 187 und 200. Wegen (⁵, S. 189)

$$A_{2r+1}^{(2n+1)}\left(-\frac{l^2}{4}\right) = (-1)^{n-r} B_{2r+1}^{(2n+1)}\left(\frac{l^2}{4}\right) \quad (2.8)$$

und (⁴, S. 28)

$$H_{2r+1}^{(1)}(iu) = \frac{2}{\pi} (-1)^{r+1} K_{2r+1}(u) \quad (2.9)$$

lassen sich (2.6) und (2.7) in der Form

$$\text{ce}_{2n+1}\left(\eta, -\frac{l^2}{4}\right) = (-1)^n \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r B_{2r+1}^{(2n+1)}\left(\frac{l^2}{4}\right) \cos(2r+1)\eta, \quad (2.10)$$

$$\left. \begin{aligned} &\text{Mc}_{2n+1}^{(3)}\left(\xi, \frac{il}{2}\right) \\ &= -\frac{2}{\pi \text{ce}_{2n+1}\left(O, -\frac{l^2}{4}\right)} \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r B_{2r+1}^{(2n+1)}\left(\frac{l^2}{4}\right) K_{2r+1}(l \mathfrak{U} \xi) \end{aligned} \right\} \quad (2.11)$$

schreiben, wobei die $B_{2r+1}^{(2n+1)}$ bekannte, wenn auch kompliziert aufgebaute Funktion des Parameters $\frac{l^2}{4}$ sind.

Als Ansatz für die Lösung von (2.2) verbleibt somit:

$$H_z = H_0 \left\{ e^{-l \mathfrak{U} \xi \cos \eta} + \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \frac{\text{Mc}_{2n+1}^{(3)}\left(\xi, \frac{il}{2}\right)}{\text{Mc}_{2n+1}^{(3)}\left(\xi_0, \frac{il}{2}\right)} \text{ce}_{2n+1}\left(\eta, -\frac{l^2}{4}\right) \right\}. \quad (2.12)$$

Dabei haben wir die zunächst unbekannten Koeffizienten so eingeführt, daß (2.12) längs der Ellipse $\xi = \xi_0$ eine möglichst einfache Form annimmt.

Längs der Ränder $r \geq a$, $\eta = \pm \frac{\pi}{2}$ ist $H_z = H_0$, weil die ce_{2n+1} dort einzeln verschwinden, wie ein Blick auf die Fourier-Reihen (2.10) lehrt. Längs der Kerbe lautet die Randbedingung:

$$e^{-l \mathfrak{U} \xi_0 \cos \eta} + \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \text{ce}_{2n+1}\left(\eta, -\frac{l^2}{4}\right) = 1. \quad (2.13)$$

Im Intervall $0 \dots \frac{\pi}{2}$ sind die ce_{2n+1} ein vollständiges orthogonales Funktionssystem, so daß sich (2.13) unmittelbar nach den α_n auflösen läßt (man beachte dabei $a = l \mathfrak{U} \xi_0$):

$$\alpha_n = \frac{4}{\pi} \int_0^{\pi/2} (1 - e^{-a \cos \eta}) \text{ce}_{2n+1}\left(\eta, -\frac{l^2}{4}\right) d\eta. \quad (2.14)$$

Zur Auswertung des Integrales trägt man die Reihen (1.10) und (2.10) in (2.14) ein; man erhält lauter elementare Integrale. Kurze Zwischenrechnung liefert:

$$\alpha_n = \frac{4}{\pi} (-1)^n \sum_{\mu=0}^{\infty} \left\{ B_{2\mu+1}^{(2n-1)} \left(\frac{l^2}{4} \right) \left[\frac{1 - I_0(a)}{2\mu+1} + \frac{\pi}{2} (-1)^\mu I_{2\mu+1}(a) + \right. \right. \\ \left. \left. + 2 \sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^\nu I_{2\nu+2}(a) \frac{2\mu+1}{(2\mu+1)^2 - 4(\nu+1)^2} \right] \right\}. \quad (2.15)$$

Damit sind alle α_n bekannt. Das Magnetfeld ist durch (2.12) bestimmt, während sich die Komponenten der Stromdichte nach (2.3) und (2.4) durch Differentiationen gewinnen lassen. Die auftretenden Funktionen sind durch ihre Reihenentwicklung (2.10) und (2.11) gegeben. Die Schwierigkeit bei der Auswertung im Falle beliebiger Ellipsenachsen entsteht nur durch die komplizierte Abhängigkeit der $B_{2\nu+1}^{(2n-1)}$ von $l^2/4$. Deshalb diskutieren wir den Grenzfall $a \ll 1$, $b \ll 1$. Der andere Grenzfall $a \gg 1$, $b \gg 1$ braucht nicht mehr untersucht zu werden. Man berechnet die maximale Stromdichte nach der Formel (1.23), in der man statt a den Krümmungsradius der Ellipse im Scheitel b^2/a zu setzen hat. Die Berechtigung dieses Vorgehens müßte, streng genommen, bewiesen werden. Wir haben aber in einer früheren Arbeit⁶ gezeigt, daß man in einer unendlich tiefen Kerbe von parabolisch-zylindrischer Gestalt die Formel (1.23) anwenden darf, wenn man a durch den Krümmungsradius der Parabel im Scheitel ersetzt. Auf dieses Ergebnis stützen wir unser Vorgehen. Der Fall $a \gg b$ wird in Teil 3 gesondert behandelt.

$$\underline{a \ll 1, \quad b \ll 1} \quad (b \text{ nicht } \ll a)$$

Jetzt ist natürlich auch $l \ll 1$.

Man kennt (⁵, S. 122) die Formeln:

$$\left. \begin{aligned} B_{2n+1+2m}^{(2n+1)} \left(\frac{l^2}{4} \right) &= (-1)^m \frac{(2n+1)!}{m! (2n+1+m)!} \left(\frac{l^2}{16} \right)^m [1 + O(l^2)] \\ B_{2n+1-2m}^{(2n+1)} \left(\frac{l^2}{4} \right) &= \frac{(2n-m)!}{m! (2n)!} \left(\frac{l^2}{16} \right)^m [1 + O(l^2)] \quad m \leq n. \end{aligned} \right\} \quad (2.16)$$

Die Reihenentwicklungen der in (2.15) auftretenden $I_\nu(a)$ sind (1.26) zu entnehmen. Aus (2.15) wird nach elementarer Zwischenrechnung

$$\left. \begin{aligned} \alpha_0 &= a \left(1 - \frac{5}{3\pi} a + \frac{a^2}{8} + O(a^3) \right) \\ \alpha_n &= \frac{4a^2}{\pi} (-1)^n \frac{1}{(2n+1)[(2n+1)^2 - 4]} [1 + O(a^2)] \quad n \geq 1. \end{aligned} \right\} \quad (2.17)$$

Die Reihen (2.11) die zur Berechnung von Feld- und Stromdichteverteilung benützt werden könnten, eignen sich für $l \ll 1$ sehr schlecht

⁶ SCHUBERT, G. U.: Z. Physik **152**, 59 (1958).

zur Herleitung geschlossener Ausdrücke für die Näherung. Deshalb ist es besser, auf die sog. Verknüpfungsrelationen zwischen den $M_v^{(j)}\left(\xi, \frac{i l}{2}\right)$ zurückzugreifen. Analog der Beziehungen zwischen den Besselschen, Neumannschen und Hankelschen Funktionen ist (⁵, S. 200):

$$\text{Mc}_v^{(3)}(\xi, h) = \text{Mc}_v^{(1)}(\xi, h) + i \text{Mc}_v^{(2)}(\xi, h). \quad (2.18)$$

Außerdem gilt (⁵, S. 200):

$$\text{Somit ist} \quad \text{Mc}_{2n+1}^{(j)}\left(\xi, \frac{i l}{2}\right) = \text{Ms}_{2n+1}^{(j)}\left(\xi + \frac{i \pi}{2}, \frac{l}{2}\right). \quad (2.19)$$

$$\text{Mc}_{2n+1}^{(3)}\left(\xi, \frac{i l}{2}\right) = \text{Ms}_{2n+1}^{(1)}\left(\xi + \frac{i \pi}{2}, \frac{l}{2}\right) + i \text{Ms}_{2n+1}^{(2)}\left(\xi + \frac{i \pi}{2}, \frac{l}{2}\right). \quad (2.20)$$

Nach ⁵ S. 205 ist

$$\left. \begin{aligned} & \text{Ms}_{2n+1}^{(1)}\left(\xi + \frac{i \pi}{2}, \frac{l}{2}\right) \\ &= \frac{(-1)^n l B_1^{(2n+1)}\left(\frac{l^2}{4}\right)}{2 \text{se}_{2n+1}'\left(0, \frac{l^2}{4}\right) \text{se}_{2n+1}\left(\frac{\pi}{2}, \frac{l^2}{4}\right)} \text{Se}_{2n+1}\left(\xi + \frac{i \pi}{2}, \frac{l^2}{4}\right). \end{aligned} \right\} \quad (2.21)$$

Unter Benutzung der in ⁵ angegebenen Entwicklungen, sowie mit (2.16) findet man der Reihe nach:

$$B_1^{(1)} = 1 + O(l^4), \quad (2.22)$$

$$B_1^{(2n+1)}\left(\frac{l^2}{4}\right) = \frac{1}{(2n)!} \left(\frac{l}{4}\right)^{2n} [1 + O(l^2)] \quad n \geq 1, \quad (2.22a)$$

$$\text{se}_1'\left(0, \frac{l^2}{4}\right) = 1 - \frac{3l^2}{32} + O(l^4), \quad (2.23)$$

$$\text{se}_{2n+1}'\left(0, \frac{l^2}{4}\right) = (2n+1) - \frac{l^2}{32n(n+1)} + O(l^4) \quad n \geq 1, \quad (2.23a)$$

$$\text{se}_1\left(\frac{\pi}{2}, \frac{l^2}{4}\right) = 1 + \frac{l^2}{32} + O(l^4), \quad (2.24)$$

$$\text{se}_{2n+1}\left(\frac{\pi}{2}, \frac{l^2}{4}\right) = (-1)^n \left[1 - \frac{l^2}{32n(n+1)} + O(l^4)\right] \quad n \geq 1, \quad (2.24a)$$

$$\text{Se}_1\left(\xi + \frac{i \pi}{2}, \frac{l^2}{4}\right) = i \left[\mathfrak{C}0 \left[\xi + \frac{l^2}{32} \mathfrak{C}0 \right] 3\xi + O(l^4) \right], \quad (2.25)$$

$$\text{Se}_{2n+1}\left(\xi + \frac{i \pi}{2}, \frac{l^2}{4}\right) = i(-1)^n \mathfrak{C}0 \left[(2n+1) \xi + O(l^2) \right]. \quad (2.25a)$$

Damit wird aus (2.21):

$$\text{Ms}_1^{(1)}\left(\xi + \frac{i \pi}{2}, \frac{l}{2}\right) = \frac{i l}{2} \left[\mathfrak{C}0 \left[\xi + \frac{l^2}{32} \mathfrak{C}0 \right] \xi + \frac{l^2}{32} (2 \mathfrak{C}0 \left[\xi + \mathfrak{C}0 \right] 3\xi) + O(l^4) \right], \quad (2.26)$$

$$\text{Ms}_{2n+1}^{(1)}\left(\xi + \frac{i \pi}{2}, \frac{l}{2}\right) = \frac{i(-1)^n l^{2n+1}}{2^{4n+1} (2n+1)!} \mathfrak{C}0 \left[(2n+1) \xi \right] [1 + O(l^2)]. \quad (2.26a)$$

Nach ⁵ S. 205 ist:

$$\left. \begin{aligned} \text{Ms}_{2n+1}^{(2)}\left(\xi + \frac{i\pi}{2}, \frac{l}{2}\right) &= \frac{\text{Ms}_{2n+1}^{(2)'}\left(O, \frac{l}{2}\right)}{\text{se}_{2n+1}'\left(O, \frac{l^2}{4}\right)} \text{Se}_{2n+1}\left(\xi + \frac{i\pi}{2}, \frac{l^2}{4}\right) + \\ &+ \frac{\text{Mc}_{2n+1}^{(2)'}\left(O, \frac{l}{2}\right)}{\text{ge}_{2n+1}'\left(O, \frac{l^2}{4}\right)} \text{Ge}_{2n+1}\left(\xi + \frac{i\pi}{2}, \frac{l^2}{4}\right). \end{aligned} \right\} \quad (2.27)$$

Wir müssen die auftretenden Funktionen von ξ und dem Parameter l einzeln berechnen.

Zunächst gilt (⁵, S. 204)

$$\left. \begin{aligned} \text{Ms}_{2n+1}^{(2)'}\left(O, \frac{l}{2}\right) &= \frac{(-1)^n l}{2 B_1^{(2n+1)}\left(\frac{l^2}{4}\right)} \cdot \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r B_{2r+1}^{(2n+1)}\left(\frac{l^2}{4}\right) \times \\ &\times \left\{ J_r\left(\frac{l}{2}\right) N_{r-1}'\left(\frac{l}{2}\right) - J_{r-1}'\left(\frac{l}{2}\right) N_{r+1}\left(\frac{l}{2}\right) - J_{r+1}\left(\frac{l}{2}\right) N_r'\left(\frac{l}{2}\right) + J_{r-1}\left(\frac{l}{2}\right) N_r\left(\frac{l}{2}\right) \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (2.28)$$

Dabei sind die J Besselsche und die N Neumannsche Funktionen. Ihre Entwicklungen um den Nullpunkt sind bekannt (vgl. ⁴). Unter Verwendung von (2.16) ergibt sich nach einiger Zwischenrechnung:

$$\text{Ms}_1^{(2)'}\left(O, \frac{l}{2}\right) = \frac{4}{\pi l} \left\{ 1 + \frac{l^2}{32} \left(5 + 4 \log \frac{\gamma l}{4} \right) + O(l^4) \right\}, \quad (2.29)$$

$$\text{Ms}_{2n+1}^{(2)'}\left(O, \frac{l}{2}\right) = \frac{2^{4n+2} (2n+1)!}{\pi l^{2n+1}} [1 + O(l^2)]. \quad (2.29a)$$

Ähnlich folgt aus (⁵, S. 204)

$$\left. \begin{aligned} \text{Mc}_{2n+1}^{(2)}\left(O, \frac{l}{2}\right) &= \frac{(-1)^n}{A_1^{(2n+1)}\left(\frac{l^2}{4}\right)} \cdot \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r A_{2r+1}^{(2n+1)}\left(\frac{l^2}{4}\right) \times \\ &\times \left\{ J_r\left(\frac{l}{2}\right) N_{r-1}\left(\frac{l}{2}\right) + J_{r+1}\left(\frac{l}{2}\right) N_r\left(\frac{l}{2}\right) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (2.30)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} A_{2n+1}^{(2n+1)} &= 1 + O(l^4) \\ A_{2n+1+2m}^{(2n+1)} &= (-1)^m \frac{(2n+1)!}{m! (2n+1+m)!} \left(\frac{l^2}{16}\right)^m [1 + O(l^2)] \\ A_{2n+1-2m}^{(2n+1)} &= \frac{(2n-2m)!}{m! (2n)!} \left(\frac{l^2}{16}\right)^m [1 + O(l^2)] \quad m \leq n \end{aligned} \right\} \quad (2.31)$$

nach etwas Zwischenrechnung

$$\text{Mc}_1^{(2)}\left(O, \frac{l}{2}\right) = -\frac{4}{\pi l} \left[1 - \frac{l^2}{32} \left(1 - 8 \log \frac{\gamma l}{4} \right) + O(l^4) \right], \quad (2.32)$$

$$\text{Mc}_{2n+1}^{(2)}\left(O, \frac{l}{2}\right) = -\frac{1}{\pi} \frac{(2n)! 2^{4n+2}}{l^{2n+1}} [1 + O(l^2)]. \quad (2.32a)$$

Weiterhin gilt (⁵, S. 205):

$$ge_{2n+1}\left(O, \frac{l^2}{4}\right) = \frac{4 S_{2n+1}\left(\frac{l^2}{4}\right) se'_{2n+1}\left(O, \frac{l^2}{4}\right) \left[se_{2n+1}\left(\frac{\pi}{2}, \frac{l^2}{4}\right)\right]^2}{l^2 \left[B_1^{(2n+1)}\left(\frac{l^2}{4}\right)\right]^2}. \quad (2.33)$$

Dabei ist $S_{2n+1}\left(\frac{l^2}{4}\right)$ eine Funktion des Parameters $\left(\frac{l^2}{4}\right)$, die sich wieder herauskürzen wird, so daß wir sie nicht zu untersuchen brauchen. Daher genügt es unter Verwendung von (2.23) bis (2.24a)

$$ge_1\left(O, \frac{l^2}{4}\right) = \frac{4}{l^2} \left(1 - \frac{l^2}{32}\right) [1 + O(l^4)] \cdot S_1\left(\frac{l^2}{4}\right), \quad (2.34)$$

$$ge_{2n+1}\left(O, \frac{l^2}{4}\right) = \frac{4(2n+1)}{l^2} \frac{S_{2n+1}\left(\frac{l^2}{4}\right)}{B_1^{2n+1}\left(\frac{l^2}{4}\right)^2} [1 + O(l^2)] \quad n > 0 \quad (2.34a)$$

zu schreiben. Die in (2.27) eingeführte modifizierte Mathiesche Funktion Ge ist folgendermaßen definiert (⁵, S. 196):

$$\left. \begin{aligned} Ge_{2n+1}\left(\xi + \frac{i\pi}{2}, \frac{l^2}{4}\right) &= S_{2n+1}\left(\frac{l^2}{4}\right) \left\{ -\left(\xi + \frac{i\pi}{2}\right) Se_{2n+1}\left(\xi + \frac{i\pi}{2}, \frac{l^2}{4}\right) + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{r=0}^{\infty} g_{2r+1}^{(2n+1)}\left(\frac{l^2}{4}\right) Co[(2r+1)\left(\xi + \frac{i\pi}{2}\right)] \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (2.35)$$

Die hier auftretenden vom Parameter l abhängenden Koeffizienten $g_{2r+1}^{(2n+1)}$ gehen aus den $B_{2r+1}^{(2n+1)}$ durch Rekursionsformeln hervor (⁵, S. 191). Wir schreiben der Einfachheit halber B_{2rn} statt $B_{2rn}^{(2n-1)}\left(\frac{l^2}{4}\right)$ und g_{2rn} statt $g_{2rn}^{(2n-1)}\left(\frac{l^2}{4}\right)$.

$$\frac{l^2}{4} B_1 g_1 = [B_1]^2 + 3[B_3]^2 + \dots, \quad (2.36)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{l^2}{8} (B_{2r-1} g_{2r+1} - B_{2r+1} g_{2r-1}) \\ = -(2r+1) [B_{2r+1}]^2 - (2r+1) [B_{2r+3}]^2 \dots \end{aligned} \right\} \quad (2.37)$$

Aus (2.36) folgt, wie man unter Verwendung von (2.16) sieht:

$$\left. \begin{aligned} g_1^{(1)} &= \frac{4}{l^2} [1 + O(l^4)] \quad g_3^{(1)} = -\frac{1}{8} [1 + O(l^2)] \quad g_5^{(1)} = O(l^2) \\ g_1^{(2n+1)} &= \frac{4 \cdot (2n+1)}{l^2 B_1^{(2n+1)}} [1 + O(l^2)] \quad n > 0 \\ g_3^{(2n+1)} &= g_1^{(2n+1)} \frac{B_3^{(2n+1)}}{B_1^{(2n+1)}} [1 + O(l^2)] \\ &= \frac{4(2n+1)}{l^2} \frac{B_3^{(2n+1)}}{[B_1^{(2n+1)}]^2} [1 + O(l^2)] \quad n > 0 \\ g_{2r+1}^{(2n+1)} &= \frac{4}{l^2} \frac{(2n+1)}{[B_1^{(2n+1)}]^2} B_{2r+1}^{(2n+1)} [1 + O(l^2)] \quad n > 0. \end{aligned} \right\} \quad (2.38)$$

Damit wird aus (2.35):

$$\left. \begin{aligned} & \operatorname{Gr}_1 \left(\xi + \frac{i\pi}{2}, \frac{l^2}{4} \right) \\ &= i \left(\frac{4}{l^2} \right) S_1 \left(\frac{l^2}{4} \right) \left\{ \operatorname{Sin} \xi + \frac{l^2}{32} \left[\operatorname{Sin} 3\xi - 8 \left(\xi + \frac{i\pi}{2} \right) \operatorname{Co} \xi \right] + O(l^4) \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (2.39)$$

$$\left. \begin{aligned} & \operatorname{Gr}_{2n+1} \left(\xi + \frac{i\pi}{2}, \frac{l^2}{4} \right) \\ &= i(-1)^n \left(\frac{4}{l^2} \right) S_{2n+1} \left(\frac{l^2}{4} \right) \frac{(2n+1)}{[B_1^{(2n+1)}]^2} \operatorname{Sin}(2n+1)\xi [1 + O(l^2)]. \end{aligned} \right\} \quad (2.39a)$$

Jetzt stehen alle Formeln zur Berechnung der $\operatorname{Mc}_{2n+1}^{(3)} \left(\xi, \frac{il}{2} \right)$, die den ξ -Anteil unserer Einzellösungen der Londonschen Gleichung darstellen, zur Verfügung. Aus den Gln. (2.19) bis (2.39a) folgt in elementarer Weise:

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{Mc}_1^{(3)} \left(\xi, \frac{il}{2} \right) &= -\frac{4}{\pi l} \left\{ e^{-\xi} + \frac{l^2}{32} \left[e^{-3\xi} + 8(1+\xi) \operatorname{Co} \xi - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - 8 \log \frac{\gamma l}{4} \left(\operatorname{Sin} \xi - \frac{1}{2} \operatorname{Co} \xi \right) \right] + O(l^4) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (2.40)$$

$$\operatorname{Mc}_{2n+1}^{(3)} \left(\xi, \frac{il}{2} \right) = -\frac{4}{\pi l} \frac{2^4 n (2n)!}{l^{2n}} \{ e^{-(2n+1)\xi} + O(l^2) \} \quad n \geq 1. \quad (2.40a)$$

Eintragung von (2.17), (2.40) bzw. (2.40a) und (2.10) in (2.12) liefert nach Entwicklung nach Potenzen von l bzw. a :

$$\left. \begin{aligned} H_z &= H_0 \left\{ 1 - l \operatorname{Co} \xi \cos \eta + \frac{l^2}{4} \operatorname{Co}^2 \xi (1 + \cos 2\eta) + \right. \\ &+ a e^{\xi_0 - \xi} + \frac{4a^2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)[(2n+1)^2 - 4]} e^{(2n+1)(\xi_0 - \xi)} \cos(2n+1)\eta + \\ &+ \frac{a^3}{8} e^{\xi_0 - \xi} \cos \eta + \frac{al^2}{32} \left[e^{\xi_0 - \xi} \cos 3\eta + e^{\xi_0} \left(e^{-3\xi} - \right. \right. \\ &- e^{-2\xi_0 - \xi} + 8(1+\xi) \operatorname{Co} \xi - 8(1+\xi_0) \operatorname{Co} \xi_0 e^{\xi_0 - \xi} - \\ &- 8 \log \frac{\gamma l}{4} \left(\operatorname{Sin} \xi - e^{\xi_0 - \xi} \operatorname{Sin} \xi_0 - \frac{1}{2} \operatorname{Co} \xi + \right. \\ &\left. \left. + \frac{1}{2} e^{\xi_0 - \xi} \operatorname{Co} \xi_0 \right) \cos \eta \right] + O(a^4) \left. \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (2.41)$$

Die hier interessierende Stromdichtekomponente J_η wird nach (2.4)

$$\left. \begin{aligned} J_\eta &= \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \frac{1}{\sqrt{\operatorname{Sin}^2 \xi + \operatorname{Sin}^2 \eta}} \left\{ \operatorname{Sin} \xi \cos \eta - \frac{l}{2} \operatorname{Co} \xi \operatorname{Sin} \xi \times \right. \\ &\times (1 + \cos 2\eta) + \frac{a}{l} e^{\xi_0 - \xi} \cos \eta + \frac{4a^2}{l} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n e^{(2n+1)(\xi_0 - \xi)}}{(2n+1)^2 - 4} \times \\ &\times \cos(2n+1)\eta + O(a^2) \left. \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (2.42)$$

Wir haben die Glieder von der Ordnung l^2 bzw. a^2 weggelassen. Man erhält sie ohne weiteres aus (2.41). Die in (2.42) auftretende Summe läßt sich leicht aufsummieren:

Man setze $w = \exp(\xi_0 - \xi - i\eta)$. Zunächst sei $\xi > \xi_0$, d.h. man lege den Aufpunkt ins Innere des Supraleiters. Dann ist $|w| < 1$. Nun ist aber

$$4 \sum \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2 - 4} e^{(2n+1)(\xi_0 - \xi)} \cos(2n+1)\eta = \Re \left\{ w^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n w^{2n-1}}{2n-1} - \frac{1}{w^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n w^{2n+3}}{2n+3} \right\} \quad (2.43)$$

Die beiden Summen kann man durch Integration von geometrischen Reihen geschlossen darstellen, z. B.

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n w^{2n+3}}{2n+3} = \int_0^w \frac{w^2}{1+w^2} dw = w - \arctg w \quad (2.44)$$

Damit können wir (2.42) in der Form

$$J_\eta = \frac{H_0}{4\pi\lambda} \frac{1}{\sqrt{\sin^2 \xi - \sin^2 \eta}} \left\{ \sin \xi \cos \eta - \frac{l}{2} \coth \xi \sin \xi \times \right. \\ \times (1 + \cos 2\eta) + \frac{a}{l} e^{\xi_0 - \xi} \cos \eta + \\ \left. + \frac{a^2}{\pi l} \Re \left[-w - \frac{1}{w} - \left(w^2 - \frac{1}{w^2} \right) \arctg w \right] + O(a^2) \right\} \quad (2.45) \\ w = \exp(\xi_0 - \xi - i\eta)$$

schreiben. Die maximale Stromdichte tritt im Punkt $\xi = \xi_0$, $\eta = 0$ auf:

$$J_{\max} = \frac{H_0}{4\pi\lambda} \left[1 + \frac{a}{b} - \left(1 + \frac{2a}{\pi b} \right) a + O(a^2) \right]. \quad (2.46)$$

Dabei haben wir nur noch von $a = l \coth \xi_0$ und $b = l \sin \xi_0$ Gebrauch gemacht. Bis auf die Glieder der Ordnung a stimmt diese Formel mit derjenigen überein, die man aus der in der Einleitung erläuterten hydrodynamischen Näherung erhält.

Für den Vergleich mit Experimenten ist diese Näherung sicherlich unzureichend. Die modifizierten Mathieuschen Funktionen sind, wie ich einer privaten Mitteilung von ABRAMOVIC, Washington, entnehme, noch nicht tabuliert. Tabuliert sind lediglich die Fourier-Koeffizienten $A_{2r+1}^{(2n+1)}$ und $B_{2r+1}^{(2n+1)}$, so daß man auf die Reihen (2.10) und (2.14) zurückgreifen muß, in Verbindung mit Tabellen für die Zylinderfunktionen. Dabei ist die Berechnung der α_n nach (2.15) recht mühsam. Es dürfte einfacher sein, die Integrale (2.14) numerisch auszuwerten.

3. Die schmale, tiefe Kerbe

Die Halbellipse mit $a \gg 1$, und gleichzeitig $b \gg 1$ haben wir in Teil 2 bereits besprochen. Es bleibt jetzt nur noch der Fall: $a \gg 1$, $b \ll 1$. Dies ist gleichbedeutend mit $l \gg 1$, $\xi_0 \ll 1$. In der Umgebung des Kerbgrundes hat aber die Kerbe in Grenzfall $l \rightarrow \infty$ die Gestalt eines parabolischen Zylinders. Der Grenzübergang Ellipse \rightarrow Parabel in den zugehörigen krummlinigen Koordinaten ist in ⁵ ausführlich behandelt. Wir stellen ihn in einer auf unser spezielles Problem zugeschnittenen Weise noch einmal kurz dar. Man führt zunächst in der x, y -Ebene durch die Transformation

$$uv = 2l \operatorname{Sin} \xi \sin \eta \quad (3.1) \quad u^2 - v^2 = 4l(1 - \mathfrak{C}\mathfrak{p}[\xi \cos \eta]) \quad (3.2)$$

Koordinaten u, v des parabolischen Zylinders ein. Die Kurven $u = \text{const}$ und $v = \text{const}$ sind Parabeln, welche mit den Ellipsen $\xi = \text{const}$ und die Hyperbeln $\eta = \text{const}$, einen Brennpunkt gemeinsam haben, nämlich den Punkt mit den kartesischen Koordinaten $x = l$, $y = 0$. Läßt man jetzt $l \gg 1$ werden, dann ist bis auf Glieder der Ordnung $1/l$

$$\xi = \frac{v}{\sqrt{2l}}, \quad \eta = \frac{\mu}{\sqrt{2l}}; \quad \sin \eta \approx \eta, \quad \operatorname{Sin} \xi \approx \xi. \quad (3.3)$$

Nun gehen aber für $l \rightarrow \infty$ die Mathieschen Funktionen in die Funktionen des parabolischen Zylinders über (⁵, S. 144):

$$\operatorname{se}_{2n+1}\left(\eta, \frac{l^2}{4}\right) \sim \gamma_n(l) D_{2n}(\sqrt{2l} \cos \eta). \quad (3.4)$$

γ_n ist ein von n und l abhängiger Faktor.

Andererseits ist (⁵, S. 189):

$$\operatorname{ce}_{2n+1}\left(\eta, -\frac{l^2}{4}\right) = (-1)^n \operatorname{se}_{2n+1}\left(\frac{\pi}{2} - \eta, \frac{l^2}{4}\right). \quad (3.5)$$

Wir können also asymptotisch in der Nähe des Kerbgrundes

$$\operatorname{ce}_{2n+1}\left(\eta, -\frac{l^2}{4}\right) \text{ proportional } D_{2n}(\sqrt{2l} \sin \eta) = \text{prop. } D_{2n}(u) \quad (3.6)$$

schreiben. Da aber H_z der partiellen Differentialgleichung (1.2) genügen muß, die in den Koordinaten des parabolischen Zylinders

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{\partial^2}{\partial v^2} - \frac{u^2 + v^2}{4} \right\} H_z = 0 \quad (3.7)$$

lautet (⁶), mit der Lösung (δ_n sind Koeffizienten):

$$H_z = H_0 \sum \delta_n D_{2n}(u) D_{-2n-1}(v), \quad (3.8)$$

schließen wir auf

$$M_{2n+1}^{(3)}\left(\xi, \frac{il}{2}\right) \sim \text{proportional } D_{-2n-1}(\sqrt{2l} \operatorname{Sin} \xi). \quad (3.9)$$

Da in der Nähe des Kerbgrundes $\exp(-l \zeta_0 |\xi \cos \eta|)$ zu vernachlässigen ist, geht unsere Lösung (2.12) in diejenige für den eingeschnittenen parabolischen Zylinder über. Die Proportionalitätsfaktoren in (3.6) und (3.9) sind Funktionen des Parameters l und des Index n . Sie interessieren hier aber nicht. Der Schluß von (3.8) und (3.9) ist zwingend, da die Lösung (3.8) von (3.7), wie wir in ⁽⁶⁾ gezeigt haben, eindeutig bestimmt ist. Aus der *bekannten* asymptotischen Formel (3.6) folgt mit (3.3) aus (2.12)

$$H_z = H_0 \sum \alpha_n f_n(v) D_{2n}(u). \quad (3.10)$$

Eintragung in (3.7) und Benützung der Differentialgleichung für die Funktionen des parabolischen Zylinders:

$$D_v''(z) + \left(v + \frac{1}{2} - \frac{z^2}{4}\right) D_v(z) = 0 \quad (3.11)$$

liefert:

$$\sum \alpha_n D_{2n}(u) \left[\frac{d^2 f_n}{dv^2} + \left(-2n - 1 + \frac{1}{2} - \frac{v^2}{4}\right) f_n \right] = 0. \quad (3.12)$$

Ferner ist das asymptotische Verhalten für $v \rightarrow \infty$ bekannt. Die Lösung muß verschwinden. Weil die $D_{2n}(u)$ linear unabhängig sind, muß jede eckige Klammer in (3.12) für sich verschwinden. Daraus schließt man auf $f_n(v) \propto D_{-2n-1}(v)$ denn nur diese haben das richtige asymptotische Verhalten. Damit ist (3.9) bewiesen. Man kann also untere in ⁽⁶⁾ entwickelte Lösung hier benützen und findet für die Stromdichte im Kerbgrund

$$J_{\max} = \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\lambda}} \sqrt{\frac{2}{\pi p}}. \quad (3.13)$$

p ist der Parameter der Parabel. Für ihn hat man b^2/a zu setzen; diese Größe bleibt beim Grenzübergang Ellipse \rightarrow Parabel erhalten. Der gegen die Brauchbarkeit der in ⁽⁶⁾ entwickelten Lösung für den eingeschnittenen parabolischen Zylinder mögliche Einwand, daß der Supraleiter unendlich ausgedehnt und damit der Schlitz unendlich tief sei, ist damit entkräftet. Die Lösung ist im Sinne einer asymptotischen Entwicklung anzuwenden.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Wien

Zur Temperaturabhängigkeit der röntgenstimulierten Exoelektronenemission

Von

H. HIESLMAIR und H. MÜLLER

Mit 12 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. Juli 1958)

Es wurden die Exoelektronenglowkurven röntgenstimulierter Metalle, Metalloxyde und Metallsulfide mit einem Geiger-Müller-Zählrohr aufgenommen. Geätzte Metalle zeigten Glowkurvenmaxima bei 160 und 260° C. Die Glowkurven geätzter und vor der Bestrahlung mit Röntgenlicht an Luft erhitzter Metalle wiesen zusätzlich bei 10, 60, 140 und 200° C Maxima auf. Typisch für Metalloxyde war ein Maximum bei 160° C, für Metallsulfide ein solches bei 140° C. Als Ursache für die Gleichartigkeit der Glowkurven wird ein Adsorptionseffekt vermutet.

Einführung

Bei der Untersuchung der Exoelektronenemission wird entweder das zeitliche Abklingen des Elektronennachstroms bei konstanter Temperatur oder die Elektronenemission während des Aufheizens der Probe verfolgt. Trägt man in letzterem Fall den Emissionsstrom als Funktion der Temperatur auf, so erhält man Aufheizkurven oder „Glowkurven“. Diese weisen in der Regel ein oder mehrere Emissionsmaxima auf, deren Lage von den energetischen Bedingungen der Elektronenablösung abhängen muß. Es war daher naheliegend zu versuchen, durch Analyse der Glowkurven Aufschluß über den Emissionsmechanismus zu bekommen. Dementsprechend wurden verschiedentlich derartige Glowkurven untersucht¹⁻⁸. Der Verlauf der Aufheizkurven hängt nun sehr wesentlich von den Versuchsbedingungen ab. Insbesondere ist die Aufheizgeschwindigkeit von entscheidendem Einfluß auf die Lage der Kurvenmaxima. Man kann daher nicht ohne weiteres von verschiedenen Autoren gemessene Glowkurven miteinander vergleichen.

¹ KRAMER, J.: Z. Physik **125**, 739 (1949).

² KRAMER, J.: Der metallische Zustand. Göttingen 1950.

³ HAXEL, O., F. G. HOUTERMANS u. K. SEEGER: Z. Physik **130**, 109 (1951).

⁴ SEEGER, K.: Z. Physik **135**, 152 (1953).

⁵ MÜLLER, H.: Acta phys. Austriaca **10**, 474 (1956).

⁶ SEEGER, K.: Z. Physik **141**, 221 (1955).

⁷ SEIDL, R.: Acta phys. Austriaca **10**, 402 (1956).

⁸ NASSENSTEIN, H., u. R. MENOLD: Acta phys. Austriaca **10**, 453 (1956).

In vorliegender Arbeit wurden unter identischen Versuchsbedingungen die Glowkurven einer Reihe von Metallen, Metalloxyden und Metallsulfiden aufgenommen. Es sollte hierbei festgestellt werden, ob die Lage der Glowkurvenmaxima charakteristisch für die elektronenemittierende Substanz ist und inwieweit die Glowkurve von den Versuchsbedingungen wie Oberflächenbehandlung, Zählgas usw. abhängt.

Die Meßapparatur

Die Untersuchung der Exoelektronenemission erfolgte mit einem selbstlöschenden Geiger-Müller-Zählrohr besonderer Konstruktion, das die Aufnahme der Glowkurven von der Temperatur der flüssigen Luft

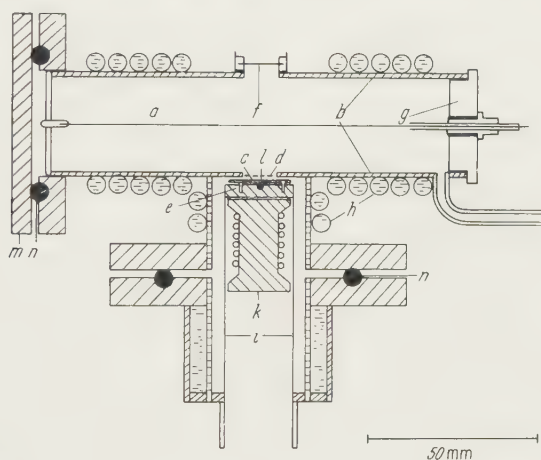


Fig. 1. Geiger-Müller-Zählrohr zur Aufnahme von Glowkurven. *a* Zähldraht, *b* Zählrohrmantel, *c* Probe, *d* Gitter, *e* Kupferplatte, *f* Glimmerfenster, *g* Isolierpfropfen, *h* Wasserkühlung, *i* röhrenförmiger Probenträger, *k* Heizkörper, *l* Thermoelement, *m* Deckplatte, *n* ringförmige Gummidichtung

bis zu $+350^{\circ}\text{C}$ erlaubte (Fig. 1). Die Proben, etwa 1 mm dicke Bleche oder äquivalente Pulverpreßlinge, befanden sich in der Gasatmosphäre des Zählrohrs und waren vom eigentlichen Entladungsraum durch ein Gitter (*d*) getrennt. Probenträger und Probe konnten gegenüber dem geerdeten Zählrohrmantel auf ein unterschiedliches elektrisches Potential gebracht werden. In den röhrenförmigen Probenträger (*i*) wurde wahlweise flüssige Luft eingefüllt oder ein elektrischer Heizkörper eingeschoben. Ein Thermoelement (*l*) befand sich unmittelbar unterhalb der Probe. Der geringe, experimentell ermittelte Temperaturunterschied zwischen der Probenoberfläche und der Lötstelle des Thermoelements wurde in der Eichkurve des Thermoelements berücksichtigt. Durch ein Glimmerfenster (*f*) im Zählrohrmantel konnte die Probe mit Röntgenlicht bestrahlt werden. Während der Messung war dieses Fenster mit einem lichtundurchlässigen Deckel verschlossen.

Die eigentliche Zählapparatur bestand aus einem Neher-Pickering-Zählrohrverstärker, dem über eine dekadische Untersetzerstufe ein Impulszählwerk angeschlossen war. Dem Impulszählwerk parallel geschaltet war eine Integratoreinheit, die die jeweils gemessene Zählrate als Zeigerausschlag eines Milliampmeters angab. Eine elektrische Schaltuhr löste in bestimmten Intervallen eine photographische Kamera aus, welche gleichzeitig die Ziffernfolge des Impulszählwerkes und die Skala des die Thermospannung anzeigenden Millivoltmeters photographierte.

Gewisse Schwierigkeiten bereitete es eine selbstlöschende Zählrohrfüllung zu finden, die sowohl bei tiefen Temperaturen wie auch bei aufgeheizter Probe verlässlich arbeitete und darüber hinaus keine chemischen Reaktionen mit dem Untersuchungsmaterial oder dem Zählrohr selbst einging. Am geeignetsten erwies sich ein Gemisch von 25 Torr Argon und 25 Torr Methan. Beide Gase wurden vor Gebrauch durch Ausfrieren der Verunreinigungen mit flüssiger Luft gereinigt. Bei Verwendung eines geglühten, $66\ \mu$ dicken Wolframdrahtes als Zählelektrode wurden bei Raumtemperatur Plateaus mit etwa 5% Steigung pro 100 V und einer Länge von 200 V erzielt. Während die Steigung des Plateaus praktisch nicht mit der Temperatur variierte, nahm die Länge des Plateaus bei tiefen Temperaturen bis auf 80 V ab, erreichte aber andererseits bei $+300^\circ\text{C}$ 300 V. Gleichzeitig verschob sich das Plateau mit steigender Temperatur zu höheren Arbeitsspannungen. Es war daher nicht möglich in den gesamten, nahezu 500° umfassenden Temperaturbereich, in dem gemessen wurde mit konstanter Zählrohrspannung zu arbeiten, sondern letztere mußte laufend nachgestellt werden. Um dies während der Messung verlässlich durchführen zu können, wurde abwechselnd die eigentliche Exoelektronenemission und die zeitlich konstante Emission eines radioaktiven Standardpräparats gemessen. Die elektrische Schaltuhr unterdrückte nach 15 sec Meßdauer die Exoelektronenemission im Zählrohr durch Anlegen einer Gegenspannung zwischen Zählrohrmantel und Probe. Gleichzeitig wurde das Standardpräparat aus seiner Bleiabschirmung hervorgeschwenkt und strahlte auf das Zählrohr ein. Die Arbeitsspannung des Zählrohrs wurde nun laufend so reguliert, daß der Ausschlag des Integratormeßgeräts immer gleich blieb. Nach weiteren 15 sec schaltete die elektrische Uhr wieder die Exoelektronenemission durch Abschalten der vorhin erwähnten Gegenspannung ein und ließ gleichzeitig das radioaktive Standardpräparat wieder hinter seine Bleiabschirmung zurückschwenken.

Nach einer gewissen Betriebszeit verschlechterten sich die Zähleigenschaften des Zählrohrs vermutlich infolge Anlagerung von Zerlegungsprodukten des Löschgases an den Zählrohrfaden. Eine Reinigung des Wolframdrahtes mit einer Aufschlemmung von Wienerweiß in ammoniakalischer Lösung stellte jedoch wieder die ursprünglichen Zähleigenschaften her.

Durchführung der Versuche

Zur Anregung der Exoelektronenemission wurden die Proben mit Röntgenlicht bestrahlt. Zu diesem Zweck wurde das mit der Probe beschickte, gasgefüllte Zählrohr in eine definierte Lage vor das Austrittsfenster einer Röntgenröhre mit Kupferantikathode gebracht. Die Bestrahlung erfolgte durch das Glimmerfenster im Zählrohrmantel. Sollte die Messung mit der Temperatur der flüssigen Luft beginnen, so wurde die Probe bereits während der Bestrahlung auf dieser Temperatur gehalten. Die Bestrahlungsdauer betrug 5 min, das Röntgenrohr arbeitete mit 20 mA bei 30 kV. Vier Minuten nach Beendigung der Bestrahlung konnte mit der eigentlichen Messung begonnen werden.

Die Aufheizgeschwindigkeit der Probe ist sehr wesentlich für die Lage der Maxima der Glowkurven. Zum Beispiel bewirkt eine Änderung des Temperaturgradienten von $0,3^\circ$ pro Sekunde auf $1,0^\circ$ pro Sekunde bei Aluminium eine Verschiebung des Maximums um 25° von 150 auf 175° . Es wurde daher stets darauf geachtet die Aufheizgeschwindigkeit hinreichend konstant zu halten. Sie betrug bei allen Messungen $0,8^\circ$ pro Sekunde. Für eine vorgegebene Aufheizgeschwindigkeit hängt die Genauigkeit, mit der die Lage der Glowkurvenmaxima angegeben werden kann vom Zeitintervall ab, in dem die Meßwerte abgelesen werden. Bei einem Temperaturgradienten von $0,8^\circ$ pro Sekunde und viertelminütiger Ablesung sind die Ergebnisse mit einer Meßunsicherheit von $\pm 7^\circ \text{C}$ behaftet.

Zur Untersuchung kamen metallische Proben sowie Metalloxyde und Metallsulfide in Pulverform. Die metallischen Proben wurden entweder in blankgeätztem oder oxydiertem Zustand (Erhitzen an Luft) gemessen. Die Ätzmittel waren der jeweiligen Substanz angepaßt. Fallweise kamen absichtlich verschiedene Ätzmittel für das gleiche Material zur Anwendung. Ein Einfluß des Ätzmittels auf die Glowkurven konnte nicht festgestellt werden.

Vorversuche zeigten, daß die Wahl des Zählgasgemisches (Argon-Methan, Argon-Alkohol, Wasserstoff-Methan und Wasserstoff-Alkohol) keinen Einfluß auf das Meßergebnis hat.

Die Glowkurven geätzter Metalle

In Fig. 2 ist eine typische Glowkurve gezeichnet, in Fig. 3 sind die an geätzten Metallen erhaltenen Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt. Die Oberflächenbehandlung ist jeweils angegeben und die Lage der gefundenen Maxima ist durch senkrechte Striche eingetragen, wobei die beigesetzten Zahlen die Intensität des Maximums in 100 Impulsen pro 15 sec angibt. Bei dieser Untersuchung wurden nur die oberhalb Zimmertemperatur auftretenden Maxima berücksichtigt. Es fällt sofort auf, daß in allen untersuchten Fällen im Temperaturbereich zwischen

Raumtemperatur und 300° C immer zwei Maxima auftreten, die innerhalb der Meßfehler bei allen Metallen an den gleichen Stellen, nämlich bei 160 und 260° C liegen, obwohl in ihrem chemischen Verhalten so

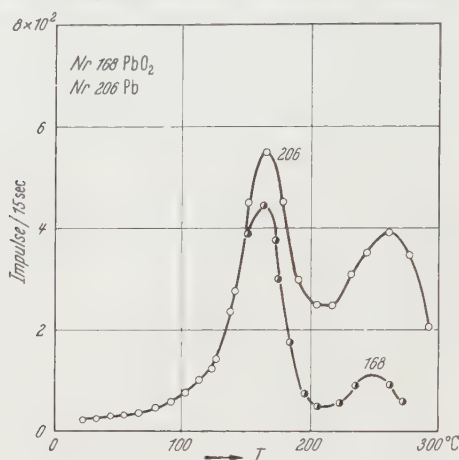


Fig. 2. Glowkurve von geätztem Blei und Bleioxyd

verschiedene Metalle wie z.B. die Edelmetalle einerseits und Zink oder Aluminium andererseits in der Zusammenstellung aufscheinen.

Lage der Emissionsmaxima geätzter Metalle

Nr	Metall	Ätzmittel		
213	Ag	NH ₃ , H ₂ O ₂ , H ₂ O	4	7
208	Al	HF, HCl, HNO ₃ , H ₂ O	20	70
203	Au	HCl, HNO ₃	70	7
212	Cu	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ , H ₂ O	9	4
205	Fe	HCl, H ₂ O	70	8
207	Mg	HNO ₃ , C ₂ H ₅ OH	4	2
204	Ni	HNO ₃ , CH ₃ COOH	7	3
206	Pb	abgeschabt	6	4
251	Pt	HNO ₃ , HCl	1	05
210	W	HF, HNO ₃ , H ₂ O	8	7
209	Zn	HNO ₃ , C ₂ H ₅ OH	75	4

100 200 300 °C
→ T

Fig. 3. Lage der Emissionsmaxima geätzter Metalle. Die den Strichen beigeetzten Zahlen geben die Intensität des Maximums in 100 Impulsen/15 sec an

Die Glowkurven oxydierter Metalle

In einer weiteren Versuchsserie wurden die geätzten Metalle vor der Bestrahlung an Luft erhitzt (in der Regel 3 min bei 500°). Mit Ausnahme von Gold, Platin und Aluminium liefen die Probenoberflächen in den

typischen Farben an. Die Dicke der Anlaufschrift wurde bei den unedlen Metallen in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-5} cm geschätzt.

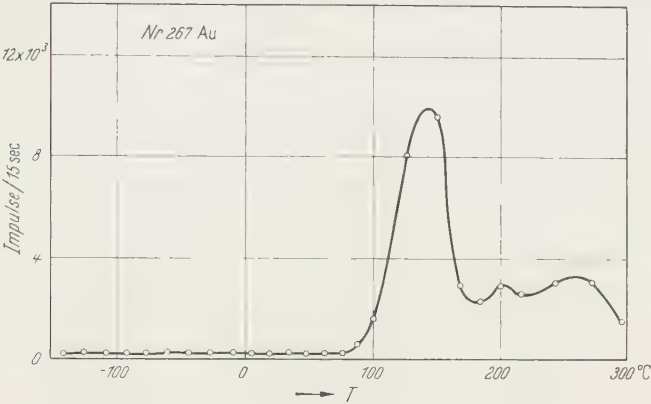


Fig. 4. Glowkurve einer vor der Röntgenerregung an Luft erhitzten Goldprobe

Allgemein zeigte es sich, daß die oxydierten Proben eine wesentlich höhere Emission nach Röntgenbestrahlung aufwiesen als die nur geätzten. Dies ist ein Hinweis dafür, daß die Elektronenemission offenbar einer

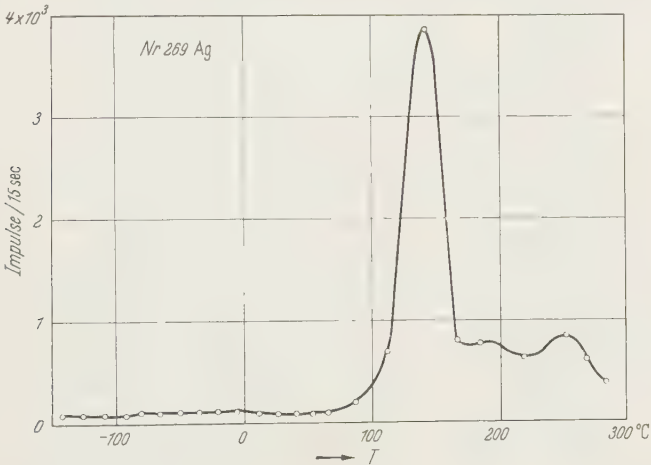


Fig. 5. Glowkurve einer vor der Röntgenerregung an Luft erhitzten Silberprobe

oberflächlichen Deckschicht und nicht dem reinen Metall entstammt. Einzelne Glowkurven sind in den Fig. 4 bis 6 zu sehen, eine übersichtliche Zusammenstellung ist in der Tabelle Fig. 7 zu finden. Ein kleines *t* neben dem Elementsymbol bedeutet hierbei, daß die Glowkurve von der Temperatur der flüssigen Luft an aufgenommen wurde; in allen anderen Fällen erfolgte die Bestrahlung bei Raumtemperatur.

Diese Tabelle bestätigt erneut, daß es für alle Metalle charakteristische, gemeinsame Glowkurvenmaxima bei bestimmten Temperaturen

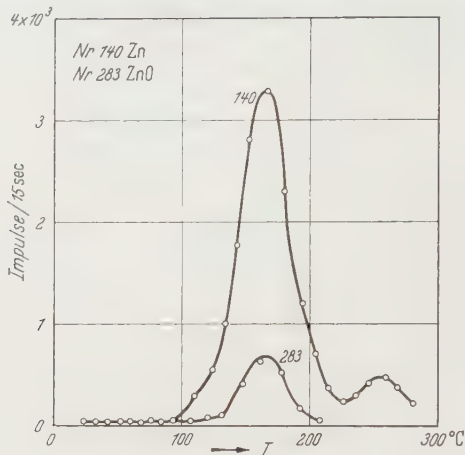


Fig. 6. Glowkurve einer vor der Röntgenerregung an Luft erhitzten Zink- bzw. Zinkoxydprobe

Lage der Emissionsmaxima oxydierter Metalle

Nr	Metall				
214	Ag		16	20	71
269	Ag t		40	9	70
126	Al	20	170	120	60
92	Al t		20		4
267	Au t		100	30	30
133	Cu	90	21	20	77
266	Cu t	20	120	35	40
132	Fe	18		23	8
96	Fe t	10	35	50	42
717	Mg	2	18	75	15
256	Mg t	12		6	7
121	Ni	60	75	58	42
95	Ni t	17	6	35	45
742	Pb			28	78
268	Pt t			720	80
137	W	12	4	6	4
270	W t	12		10	2
98	Zn t	60	15	80	720

Fig. 7. Lage der Emissionsmaxima oxydierter Metalle. Die den Strichen beige-setzten Zahlen geben die Intensität des Maximums in 100 Impulsen/15 sec an. Striche in halber Höhe deuten an, daß das betreffende Maximum nur als Wendepunkt in der Glowkurve erkenntlich war. Das dem chemischen Symbol beige-setzte t besagt, daß die Glowkurve von der Temperatur der flüssigen Luft an aufgenommen wurde

gibt. Die Glowkurven der oxydierten Metalle zeigen zwar nicht alle den gleichen Verlauf, aber sie unterscheiden sich untereinander nicht durch eine Verschiebung der Lage der Maxima, sondern dadurch, daß

die einzelnen Maxima verschieden stark auftreten oder unter Umständen sogar fehlen können. Es muß allerdings erwähnt werden, daß das Auftreten eines Maximums in manchen Fällen nur sehr schwer festzustellen ist, da ein Maximum in der unmittelbaren Nachbarschaft eines wesentlich höheren Maximums in dessen Flanke verschwinden kann, bzw. nur mehr durch eine Art Wendepunkt im Kurvenverlauf noch feststellbar ist. Dies gilt insbesondere für die Maxima bei 140 und 160° C.

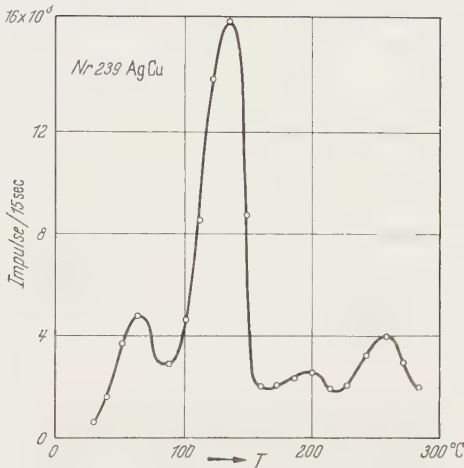


Fig. 8. Glowkurve einer 80 Au-20 Cu-Legierung

Zusammenfassend wurden bei den Glowkurven oxydierter Metalle bei folgenden Temperaturen Maxima festgestellt: 10, 60, 140, 160, 200 und 260° C.

Das Maximum bei 10° C, das, da es unterhalb Raumtemperatur liegt nur bei Tieftemperaturglowkurven beobachtet werden kann, tritt bei allen untersuchten Metallen außer Gold und Silber auf. In der Glowkurve Al 92 (Fig. 7) ist dieses Maximum zwar nicht feststellbar, wurde jedoch an anderen Aluminiumproben gefunden. Dasselbe gilt für Pt 268.

Das Maximum bei 60° C dürfte für die Emission bei Raumtemperatur verantwortlich sein. Es kann bei unedlen Metallen, welche bei Raumtemperatur bestrahlt wurden, eine beträchtliche Höhe erreichen, während es bei Tieftemperaturglowkurven nur schwach oder gar nicht ausgebildet ist. Die Edelmetalle zeigen dieses Maximum meist nicht. Aber auch bei manchen Proben unedler Metalle fehlt es.

Das 140° C-Maximum tritt bei den Edelmetallen immer relativ ausgeprägt auf. Bei den anderen Metallen ist es durchwegs niedriger als das nachfolgende Maximum bei 160°, bei Fe, Mg und Pb wurde es nicht beobachtet.

Das Maximum bei 160°C , das auch bei den geätzten Metallen auftritt, ist bei den meisten Proben stark ausgebildet. Bei den Edelmetallen kann es manchmal fehlen; in solchen Fällen ist aber dann immer ein ausgeprägtes Maximum bei 140° zu finden.

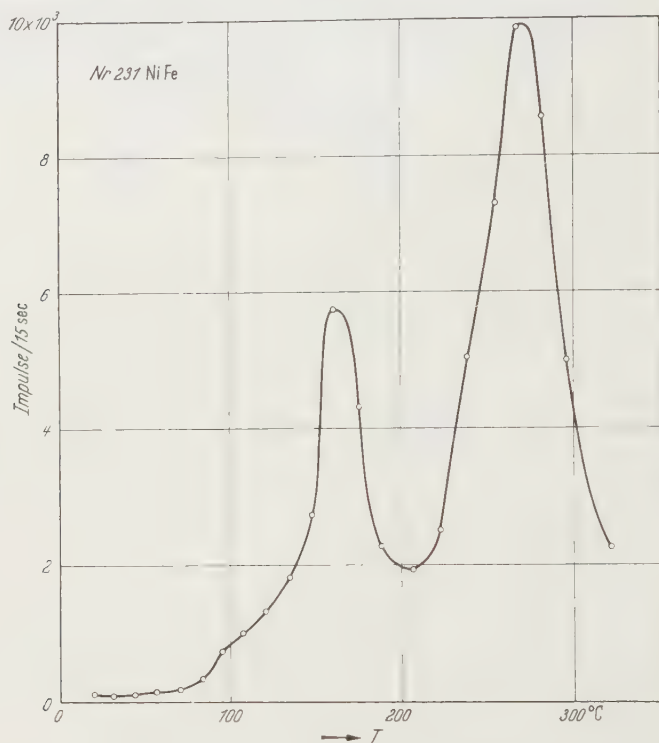


Fig. 9. Glowkurve einer 50 Ni-50 Fe-Legierung

Das Maximum bei 200°C konnte an manchen Proben schwach angedeutet beobachtet werden. Es scheint nicht systematisch aufzutreten.

Das Maximum bei 260°C tritt bei allen Metallen mehr oder minder stark auf.

Glowkurven von Legierungen

Aus der Untersuchung der geätzten und der oxydierten Metalle geht hervor, daß es offensichtlich keine charakteristischen Glowkurven für die einzelnen Metalle gibt. Ein gewisser Unterschied jedoch, speziell zwischen edlen und unedlen Metallen dürfte aber darin bestehen, daß bei den edlen Metallen das Maximum bei 140°C gegenüber jenem bei 160°C vorherrscht, während es bei den unedlen Metallen in der Regel umgekehrt ist. Dafür scheinen auch die Glowkurven einiger Legierungen

zu sprechen (Fig. 8, 9). Es zeigen die Legierungen mit Edelmetallkomponenten ein Hauptmaximum bei 140° C, während die aus unedlen Metallen legierten Proben das Hauptmaximum bei 160° C haben.

Die Glowkurven der Metalloxyde und Metallsulfide

In Fig. 10 sind die Glowkurvenmaxima der untersuchten Metalloxyde bzw. Metallsulfide wieder in Form einer Tabelle zusammengestellt.

Lage der Emissionsmaxima von Metalloxyden u. Metallsulfiden

Nr	Substanz			
276	Ag ₂ O		16	
284	CuO		5	
280	Cu ₂ O		10	
156	Fe ₂ O ₃		2	7
155	NiO		16	
168	PbO		5	7
283	ZnO		7	
185	Ag ₂ S		10	
237	CuS		8	
182	ZnS		10	
		0	100	200
		→ T		
		300° C		

Fig. 10. Lage der Emissionsmaxima von Metalloxyden und Metallsulfiden. Die den Strichen beigeetzten Zahlen geben die Intensität des Maximums in 100 Impulsen/15 sec an

Interessant ist die Gegenüberstellung der Glowkurven der oxydierten Metalle und der der Metalloxyde bzw. Metallsulfide (Fig. 2, 6, 11, 12). Die Metalloxyde zeigen durchwegs ein ausgeprägtes Maximum bei 160° C, welches in der Regel auch bei allen oxydierten Metallen gefunden wird. Manchmal haben Oxyd und Metall auch noch bei höheren Temperaturen liegende Maxima gemeinsam. Dabei scheint offenbar weder die chemische Natur noch der Gittertypus oder elektrische Leitungscharakter des Oxyds von Einfluß auf die Glowkurve zu sein. Das kubisch kristallisierende einwertige Kupferoxydul und das monokline Kupferoxyd zeigen den gleichen Glowkurvenverlauf. Der *n*-Leiter ZnO und der *p*-Leiter Cu₂O haben gleichfalls ihr Hauptmaximum bei 160° C.

Charakteristisch für die Metallsulfide ist das Maximum bei 140° C. Es ist nun bezeichnend, daß gerade die Glowkurve des „oxydierten“ Silbers (Fig. 5), das im wesentlichen mit einer sulfidischen Deckschicht versehen ist, dieses 140° C-Maximum als Hauptmaximum aufweist. Außer Silber zeigten noch Gold, Platin und in einzelnen Fällen Kupfer-, Nickel- und Wolframproben ausgeprägte Maxima an dieser Stelle.

Nun ist Platin bei höheren Temperaturen gegenüber Schwefel unbeständig und auch Nickel und Kupfer werden von Schwefelverbindungen angegriffen. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß im Maximum bei 140° C eine sulfidische Komponente der Deckschicht, im Maximum bei

160° C eine oxydische Deckschicht zum Ausdruck kommt.

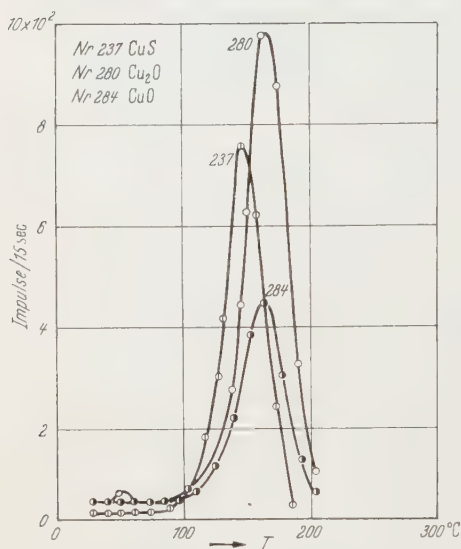


Fig. 11. Glowkurven von Kupfersulfid, Kupferoxydul und Kupferoxyd

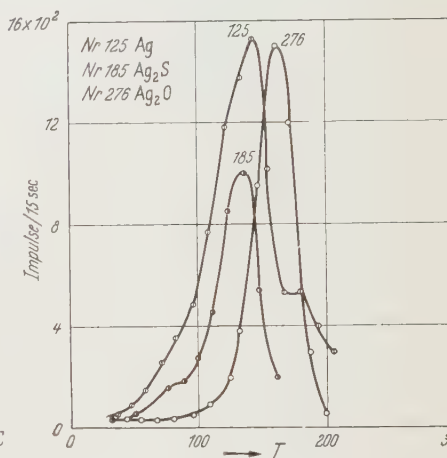


Fig. 12. Glowkurven von Silber, Silbersulfid und Silberoxyd

Diskussion der Ergebnisse

Man nimmt derzeit an, daß die Exoelektronenemission ein Analogon zur Lichtlumineszenz darstellt und dementsprechend an nichtmetallische Substanzen gebunden ist⁹. Metalle sind nur dann zur Emission befähigt, wenn sie mit einer nichtmetallischen Deckschicht, die unter Umständen nur die Dimension eines Oberflächenoxyds haben muß, versehen sind. Durch Energiezufuhr während des Stimulationsprozesses werden Elektronen aus dem Valenzband des Nichtmetalls in das Leitfähigkeitsband gehoben. Diese Elektronen werden zum Teil rekombinieren, zum Teil jedoch in Störstellen (Traps, Haftstellen) angelagert. Beim Aufheizen der Probe werden diese Störstellen allmählich entleert. Die Elektronen gelangen dabei wieder in das Leitfähigkeitsband und können nun entweder in ein Aktivatorniveau übergehen oder aber als freie Elektronen austreten. Letztere bilden die Exoelektronenemission. Je nach der Aktivierungsenergie der Störstelle (Traptiefe) treten bei bestimmten Temperaturen Maxima in der Exoelektronen-Glowkurve auf.

⁹ Bericht über die Diskussionstagung „Exoelektronen“. Acta phys. Austriaca 10, H. 4. 1956.

Die in den vorhergehenden Abschnitten angeführten Meßergebnisse sind nun insofern überraschend, als man erwarten müßte, daß sich die chemische bzw. kristallographische Natur der emittierenden Substanz auch in deren Glowkurve ausdrückt. Die an geätzten Metallen* erhaltenen Ergebnisse zeigen jedoch, daß die Maxima in den Glowkurven innerhalb der Meßunsicherheit ausnahmslos bei den gleichen Temperaturen — nämlich 160 und 260° C — auftreten. Dieselben Maxima werden auch bei den Metalloxyden gefunden, ein weiterer Hinweis darauf, daß die Exoelektronen aus der (hier oxydischen) Deckschicht und nicht aus dem eigentlichen Metall kommen.

Da es sehr unwahrscheinlich ist, daß die Aktivierungsenergie der Störstellen in den Deckschichten so verschiedener Metalle wie Gold und Platin einerseits und Aluminium, Zink, Eisen andererseits gleich groß sind, ergibt sich zur Erklärung der experimentell gefundenen Gleichheit der Glowkurven folgende Alternative:

1. Die Differenzen in den Aktivierungsenergien der Störstellen der einzelnen Substanzen sind so gering, daß die dadurch bedingte Verschiebung der Glowkurvenmaxima in der Meßunsicherheit von $\pm 7^\circ$ untergeht.

2. Auf der die Exoelektronen emittierenden Schicht sitzt eine in allen Fällen gleichartige Adsorptionsschicht, die im wesentlichen die zum Austritt der Exoelektronen notwendige Energie und somit die Lage der Glowkurvenmaxima bestimmt.

Schätzt man unter Verwendung der von RANDALL und WILKINS¹¹ für die Aktivierungsenergie eines Lumineszenz-Traps angegebene Näherungsformel

$$E = 25 \cdot k \cdot T_m^{**}$$

das Energieintervall ΔE , welches einer Verschiebung des Glowkurvenmaximums von 14° (d.i. der Meßunsicherheit) entspricht ab, so erhält man für $\Delta E = 0,03$ eV. Innerhalb dieses Intervalls müßten die Unterschiede in den Aktivierungsenergien der verschiedenen Störstellen liegen. Nun haben z.B. EWLES und CURRY¹² an mit Wismut aktivierten Erdalkalioxyden gezeigt, daß bei Oxydgittern mit verschiedener Gitterkonstanten jedoch gleichem Aktivator (MgO:Bi, CaO:Bi, SrO:Bi) die

* Geätzte Metalle sind im Hinblick auf die Exoelektronenemission nicht als „reine“ Metalloberflächen anzusehen, da sie zweifellos immer mit einer, wenn auch sehr dünnen Deckschicht versehen sind, die teils durch den Ätzprozeß selbst, teils durch den Kontakt mit Luft oder Zählrohrgas entsteht. An tatsächlich reinen Metalloberflächen wird keine Exoelektronenemission beobachtet^{6,10}.

** E = Aktivierungsenergie, k = Boltzmann-Konstante, T_m = Temperatur des Glowkurvenmaximums in Grad Kelvin.

¹⁰ LOHFF, J., u. H. RAETHER: Naturwiss. **42**, 66 (1955).

¹¹ RANDALL, J.T., and M.H.F. WILKINS: Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A **184**, 366 (1945).

¹² EWLES, J., and C. CURRY: Proc. Phys. Soc. Lond. A **63**, 708 (1950).

Aktivatorniveaus schon Energieunterschiede von 0,2 bis 0,5 eV aufweisen. Es erscheint daher nicht als sehr wahrscheinlich, daß die Lage der Glowkurvenmaxima der untersuchten Metalloxyde, die sich nicht nur in den Gitterkonstanten, sondern auch im Gittertypus unterscheiden nur innerhalb der Meßunsicherheit von 14° , entsprechend einem $\Delta E = 0,03$ eV, variieren sollte.

Der unter 2. angeführte Deutungsversuch hat ein experimentelles Analogon in der Lumineszenz. EWLES und FARNELL¹³ fanden, daß gewisse Kristalle nach einer Benetzung mit Wasser eine Lumineszenzstrahlung zeigten, die weder am Wasser allein noch am unbestrahlten Kristall selbst festgestellt werden konnte und die für alle untersuchten Substanzen praktisch von der gleichen Wellenlänge war. Dies bedeutet, daß die Energiedifferenz zwischen Leitfähigkeitsband und Aktivatorniveau durch die Adsorption von Wasser weitgehend unabhängig von der Natur des Kristalls wurde. Es wäre denkbar, daß ein ähnlicher Adsorptionseffekt für die Gleichartigkeit der Glowkurven der verschiedenen Metalle verantwortlich ist. Durch die Verwendung eines Geiger-Müller-Zählers zum Nachweis der Exoelektronen, bei der Bestrahlung der Probe im Zählgas oder an Luft sowie beim Ätzen ist reichlich Gelegenheit für Adsorption gegeben. Über die Natur des Adsorbats kann allerdings auf Grund vorliegender Untersuchung nichts ausgesagt werden.

Bemerkenswert ist der Umstand daß es möglich ist, durch Analyse der Glowkurven Metalloxyde von Metallsulfiden (Maximum bei 160 bzw. 140°C) zu unterscheiden. Dies deutet darauf hin, daß entweder die Metalloxyde bzw. Metallsulfide verschiedenen Störstellentypus aufweisen oder aber daß die Unterschiede vom Adsorbat bedingt sind.

Bei den an Luft erhitzten Metallen treten neben den bereits besprochenen Maxima bei 160 und 260°C noch zusätzlich solche bei 10, 60, 140 und 200°C auf. Vermutlich sind die durch die Temperaturbehandlung entstandenen Oberflächendeckschichten viel weitgehender differenziert als es nach dem Ätzen der Fall war. Dies geht unter anderem auch daraus hervor, daß sogar bei Proben aus gleichem Material die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Maxima zueinander in weiten Grenzen schwanken und manchmal Maxima sogar gänzlich ausbleiben. Die tatsächlich in den Glowkurven auftretenden Maxima konnten aber immer einer der sechs, für alle Metalle charakteristischen Temperaturen zugeordnet werden. Die vorhin bei der Diskussion der Glowkurven der geätzten Metalle angestellten Überlegungen sind daher zweifellos auch für die Exoelektronenemission der an Luft erhitzten Metalle gültig.

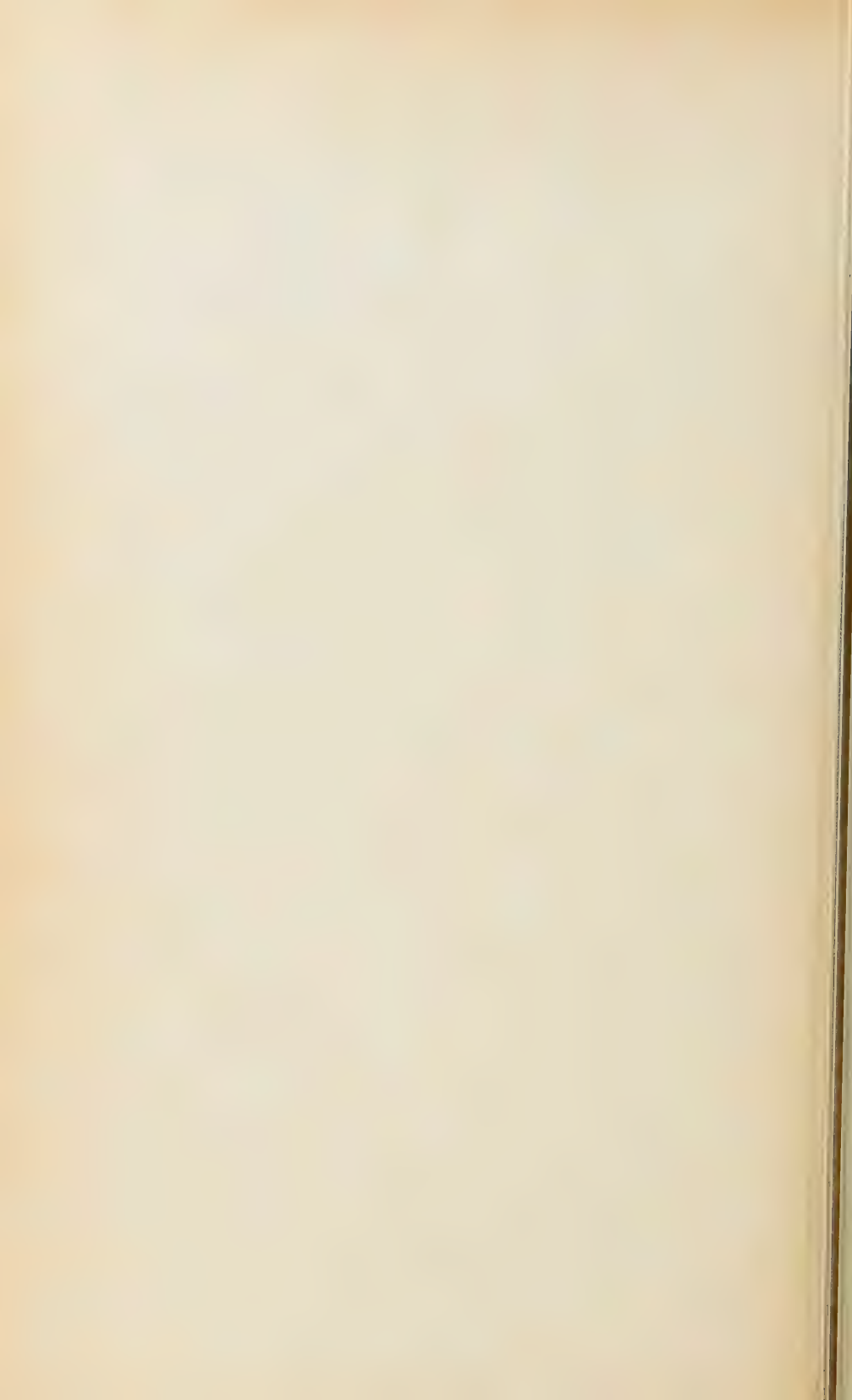
¹³ EWLES, J., u. G.C. FARNELL: Proc. Phys. Soc. Lond. A **62**, 216 (1949).

Autorenverzeichnis des 152. Bandes

- AGGE, E., und S. SKORKA, Der Übergangseffekt der Ultrastrahlungsneutronen an der Grenzfläche Luft—Wasser. S. 34.
- BARTSCHAT, A. s. GOBRECHT, H. S. 417.
- BUMANN, K., Retardierte Produkte und Bindungszustände. S. 448.
- BOEHM, F., Circular Polarization of Gamma Rays Following Some First-Forbidden Beta Transitions. S. 384
- BÖER, K. W., und H. GUTJAHN, Zur spektralen Verteilung der Photoleitung in CdS-Einkristallen. S. 203
- BRÜCKES, A., und H. KÖNIG, Der Aufbau von Glimmentladungs-Polymerisaten verschiedener Entstehungsbedingungen und seine Veränderung durch Elektronenbestrahlung. S. 75.
- BUCHDAHL, H. A., A Formal Treatment of the Consequences of the Second Law of Thermodynamics in Carathéodory's Formulation. S. 425.
- BUHL, S., H. LEUTZ und H. MUSS, Wellenlängenunabhängige Messung der Strahlungsleistung im Röntgengebiet mit einem NaJ(Tl)-Szintillationszähler. S. 272.
- CHANIOLS, J. M. s. WESEMAYER, H. S. 591.
- DIETRICH, W., Verschärfte Messung diskreter Energieverluste von 35 keV-Elektronen an Gasen. S. 87.
- Bestätigung der anomalen Energiebreiten in Elektronenstrahlen mit dem elektrostatischen Analysator. (Kontinuierliche Registriermethode im Kaustik-Strahlengang.) S. 306
- FRISCHLER, J., und H. A. WEIDENMÜLLER, Die Winkelverteilung der Protonen beim direkten Kernphotoeffekt. S. 261.
- GLOCKER, R., Die Ermittlung der in einem Stoff wirksamen Röntgenenergie aus Ionisationsmessungen in Luft. S. 521.
- und D. MESSNER, Röntgendosismessungen mittels dünner Leuchtfolien. S. 538.
- GOBRECHT, H., und A. BARTSCHAT, Über einige elastische Eigenschaften des hexagonalen Cadmiumsulfids. S. 417.
- GOMBÁS, P., Über die Bindung des N_2 -Moleküls im Rahmen der statistischen Theorie. S. 397.
- GUBERNATOR, K., Die Reichweite von Elektronen und Positronen kleiner Energie in Aluminium. S. 183
- GUTJAHN, H. s. BÖER, K. W. S. 203
- HAMPE, W., Beitrag zur Deutung der anomalen optischen Eigenschaften feinstteiliger Metallkolloide in großer Konzentration. Teil I: Bestimmung des Füllfaktors dünner Schichten eines Kolloids Gold— SiO_2 . S. 470.
- Beitrag zur Deutung der anomalen optischen Eigenschaften feinstteiliger Metallkolloide in großer Konzentration. Teil II: Experimentelle Ermittlung der Absorptionskurve und Deutung des Absorptionsmechanismus des Systemes Gold— SiO_2 . S. 476.
- HARTWIG, G., und H. SCHOPPER, Die zirkulare Polarisation der inneren Bremsstrahlung beim K-Einfang von A^{37} . S. 314.
- HEILMANN, G., Die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten von LiF im Bereich der ultraroten Reststrahlbande. S. 368.
- HIESLMAIR, H., und H. MÜLLER, Zur Temperaturabhängigkeit der röntgenstimulierten Exoelektronenemission. S. 642.

- HÖHLER, G., Über die Exponentialnäherung beim Teilchenzerfall. S. 546.
- JOHNSEN, U., Spektrum und Zeeman-Effekt des dreiwertigen Thuliums im Thulium-Äthylsulfat. S. 454.
- KNELLER, E., Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung in kleinen ferromagnetischen Teilchen. S. 574.
- KOCH, W., Ein hochauflösendes Emissions-Mikroskop zur Sichtbarmachung von Oberflächen mit UV-ausgelösten Elektronen. S. 1.
- KÖNIG, H. s. BROCKES, A. S. 75.
- KRAUSBAUER, L., Ein Schattenschlierenverfahren mit Minimumstrahlkennzeichnung für hohe Meßgenauigkeit. S. 214.
- KRAUSE, I. Y., Das γ -Spektrum des RaD und der Faktor der inneren Umwandlung beim 46,5 keV-Übergang des ^{210}Bi . S. 586.
- KRISHNAJI and G. P. SRIVASTAVA, Millimeter wave dispersion in ethyl chloride. S. 116.
- KRISHNAMURTHY, V. G., Ultraviolet bands of mercury bromide. S. 242.
- KULENKAMPFF, H., und K. RÜTTIGER, Untersuchung der Energieverteilung rückdiffundierter Elektronen an dünnen Metallschichten. S. 249.
- LANGBEIN, D., Lösung der Blochschen Integralgleichung für Metallelektronen im elektrischen Feld im ganzen Temperaturbereich. S. 123.
- LEUTZ, H. s. BUHL, S., und H. MUUSS. S. 272.
- LUDWIG, G., Zum Ergodensatz und zum Begriff der makroskopischen Observablen. II. S. 98.
- MACK, G., Präzisionsmessung der Gitterkonstante an Germanium-Einkristallen nach Kossel und van Bergen. S. 19.
- Röntgenpräzisionsuntersuchungen an legierten Germanium-Indium- p - n -Übergängen. S. 26.
- MESSNER, D. s. GLOCKER, R. S. 538.
- MÜLLER, H. s. HIESLMAIR, H. S. 642.
- MUUSS, H. s. BUHL, S., und H. LEUTZ. S. 272.
- NÄBAUER, M., Experimentelle und theoretische Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Umwandlung Supraleitung—Normalleitung und umgekehrt beim Hohlzylinder mit zirkularem Magnetfeld. S. 328.
- NEU, H., Eine Erweiterung der Townsendschen Näherungsformel für die Ionisierung im homogenen elektrischen Feld. S. 294.
- NEUHAUS, H., Über die Indiumdeutrid- und -hydridbanden und deren Hyperfeinstruktur. S. 402.
- PAUL, W., H. P. REINHARD und U. VON ZAHN, Das elektrische Massensfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner. S. 143.
- QUEISSER, H.-J., Röntgenographische Untersuchungen an aufgedampften Wismutschichten bei tiefen Temperaturen. S. 495.
- Zur Struktur dünner, bei tiefer Temperatur kondensierter Salzschichten. III. Systeme zweier Alkalihalogenide. S. 507.
- RAMACHANDRA RAO, B., and J. SATYANARAYANA MURTY, Diffraction of Light by weak Ultrasonic Fields. S. 440.
- RANG, O., Überstruktur im Elektronenbeugungsdiagramm eines Glimmerkristalls. S. 194.
- REINHARD, H. P. s. PAUL, W., und U. VON ZAHN. S. 143.
- RÜTTIGER, K. s. KULENKAMPFF, H. S. 249.
- RUPPEL, W., Über den Feldeffekt in isolierendem ZnO-Pulver. S. 235.
- SATYANARAYANA MURTY, J. s. RAMACHANDRA RAO, B. S. 440.
- SCHERRER, W., Zur linearen Feldtheorie. V. (Ein asymmetrisches Wirkungsprinzip.) S. 319.
- SCHLUMBOHM, H., Zur Statistik der Elektronenlawinen im Proportionalzählrohr. IV. S. 49.
- SCHOPPER, H. s. HARTWIG, G. S. 314.

- SCHUBERT, G. U., Supraleitende parabolische Zylinder im longitudinalen Magnetfeld. S. 59.
- Zur Theorie der Kerbwirkung bei Supraleitern. S. 624.
- SKORKA, S. s. BAGGE, E. S. 34.
- SRIVASTAVA, G. P. s. KRISHNAJI. S. 116.
- STEUDEL, A., Über die Hyperfeinstruktur im Spektrum des Lutetiums und die Kernmomente von Lu^{175} und Lu^{176} . S. 599.
- WEBER, O., Erzeugung und Nachweis des H^- -Kontinuums im Stoßwellenrohr. S. 281.
- WEIDENMÜLLER, H. A. s. EICHLER, J. S. 261.
- WESEMAYER, H., und J. M. DANIELS, Der Einfluß der Sättigung paramagnetischer Resonanzabsorption auf den Faraday-Effekt. S. 591.
- WINKENBACH, H., Die L -Fluoreszenz ausbeuten von Tl und Bi aus dem $\text{Th}(\text{B}-\text{C}-\text{C}')$ -Zerfall. S. 387.
- ZAHN, U. VON s. PAUL, W., und H. P. REINHARD. S. 143.
- ZIEGLER, B., Kernabsorptionsquerschnitt für γ -Strahlen zwischen 10 und 30 MeV. S. 566.
-



chem

AUG 20 1958

Postverlagsort Berlin

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

152. BAND, 1. HEFT

MIT 61 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 11. JULI 1958)

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1958

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „**Zeitschrift für Physik**“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Hazel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 13 01 31,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 279 01

152. Band

Inhalt

1. Heft

Seite

Koch, W., Ein hochauflösendes Emissions-Mikroskop zur Sichtbarmachung von Oberflächen mit UV-ausgelösten Elektronen. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. März 1958)	1
Mack, G., Präzisionsmessung der Gitterkonstante an Germanium-Einkristallen nach Kossel und van Bergen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 22. April 1958)	19
Mack, G., Röntgenpräzisionsuntersuchungen an legierten Germanium-Indium- <i>pn</i> -Übergängen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. April 1958)	26
Bagge, E., und S. Skorka, Der Übergangseffekt der Ultrastrahlungsneutronen an der Grenzfläche Luft—Wasser. Mit 16 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. März 1958)	34
Schlumbohm, H., Zur Statistik der Elektronenlawinen im Proportionalzählrohr. IV. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. April 1958)	49
Schubert, G. U., Supraleitende parabolische Zylinder im longitudinalen Magnetfeld. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 19. März 1958)	59
Brockes, A., und H. König, Der Aufbau von Glimmentladungs-Polymerisaten verschiedener Entstehungsbedingungen und seine Veränderung durch Elektronenbestrahlung. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. April 1958)	75
Dietrich, W., Verschärfte Messung diskreter Energieverluste von 35 keV-Elektronen an Gasen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. April 1958)	87
Ludwig, G., Zum Ergodensatz und zum Begriff der makroskopischen Observablen. II. (Eingegangen am 27. Mai 1958)	98
KrishnaJI und G. P. Srivastava, Millimeter wave dispersion in ethyl chloride. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. Januar 1958)	116
Langbein, D., Lösung der Bloch'schen Integralgleichung für Metallelektronen im elektrischen Feld im ganzen Temperaturbereich. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Mai 1958)	123

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

SEP 15 1958

Postverlagsort Berlin

chem.

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

152. BAND, 2. HEFT

MIT 71 FIGUREN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 28. JULI 1958)



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GOTTINGEN · HEIDELBERG
1958

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für Physik“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anders weitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 43 01 31,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 2 79 01

152. Band

Inhalt

2. Heft

Seite

- PAUL, W., H. P. REINHARD und U. VON ZAHN, Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner. Mit 26 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. April 1958) 143
- GUBERNATOR, K., Die Reichweite von Elektronen und Positronen kleiner Energie in Aluminium. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Mai 1958) 183
- RANG, O., Überstruktur im Elektronen-Beugungsdiagramm eines Glimmerkristalls. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 12. März 1958) 194
- BÖER, K. W., und H. GUTJAHR, Zur spektralen Verteilung der Photoleitung in CdS-Einkristallen. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 23. April 1958) 203
- KRAUSBAUER, L., Ein Schattenschlierenverfahren mit Minimumstrahlkennzeichnung für hohe Meßgenauigkeit. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. April 1958) . . 214
- RUPPEL, W., Über den Feldeffekt in isolierendem ZnO-Pulver. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. Mai 1958) 235
- KRISHNAMURTHY, V. G., Ultraviolet bands of mercury bromide. With 1 figure in the text. (Eingegangen am 30. November 1957) 242
- KULENKAMPFF, H., und K. RÜTTIGER, Untersuchung der Energieverteilung rückdiffundierter Elektronen an dünnen Metallschichten. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. Mai 1958) 249

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Postverlagsort Berlin

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

152. BAND, 3. HEFT

MIT 55 FIGUREN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 5. SEPTEMBER 1958)



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1958

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R.W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „**Zeitschrift für Physik**“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 13 01 31,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 279 01

152. Band

Inhalt

3. Heft

Seite

EICHLER, J., und H.A. WEIDENMÜLLER, Die Winkelverteilung der Protonen beim direkten Kernphotoeffekt. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Mai 1958)	261
BUHL, S., H. LEUTZ und H. MUUSS, Wellenlängenunabhängige Messung der Strahlungsleistung im Röntgengebiet mit einem NaJ(Tl)-Szintillationszähler. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. Juni 1958)	272
WEBER, O., Erzeugung und Nachweis des H ⁻ -Kontinuums im Stoßwellenrohr. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Mai 1958)	281
NEU, H., Eine Erweiterung der Townsendschen Näherungsformel für die Ionisierung im homogenen elektrischen Feld. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. Juni 1958)	294
DIETRICH, W., Bestätigung der anomalen Energiebreiten in Elektronenstrahlen mit dem elektrostatischen Analysator. (Kontinuierliche Registriermethode im Kaustik-Strahlengang.) Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Juni 1958)	306
HARTWIG, G., und H. SCHOPPER, Die zirkulare Polarisation der inneren Bremsstrahlung beim K-Einfang von A ³⁷ . Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 19. Juli 1958)	314
SCHERRER, W., Zur linearen Feldtheorie. V. (Ein asymmetrisches Wirkungsprinzip.) (Eingegangen am 9. Dezember 1957)	319
NÄBAUER, M., Experimentelle und theoretische Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Umwandlung Supraleitung—Normaleitung und umgekehrt beim Hohlzylinder mit zirkularem Magnetfeld. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. April 1958)	328
HEILMANN, G., Die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten von LiF im Bereich der ultraroten Reststrahlbande. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juni 1958)	368
BOEHM, F., Circular Polarization of Gamma Rays Following Some First-Forbidden Beta Transitions. With 1 Figure in the text. (Eingegangen am 24. Juli 1958)	384

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Postverlagsort Berlin

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

152. BAND, 4. HEFT

MIT 49 FIGUREN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 26. SEPTEMBER 1958)



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GOTTINGEN · HEIDELBERG
1958

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von K. Scheel und H. Geiger, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von M. v. Laue und R.W. Pohl. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „**Zeitschrift für Physik**“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Hazel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Tel. 83 03 01,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 279 01

152. Band

Inhalt

4. Heft

Seite

WINKENBACH, H., Die L-Fluoreszenzausbeuten von Tl und Bi aus dem Th(B—C—C')-Zerfall. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. Juli 1958)	387
GOMBÁS, P., Über die Bindung des N ₂ -Moleküls im Rahmen der statistischen Theorie. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 18. Juni 1958)	397
NEUHAUS, H., Über die Indiumdeutrid- und -hydridbanden und deren Hyperfeinstruktur. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. Juni 1958)	402
GOBRECHT, H., und A. BARTSCHAT, Über einige elastische Eigenschaften des hexagonalen Cadmiumsulfids. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 25. Juni 1958)	417
BUCHDAHL, H. A., A Formal Treatment of the Consequences of the Second Law of Thermodynamics in Carathéodory's Formulation. (Eingegangen am 28. Mai 1958)	425
RAMACHANDRA RAO, B., and J. SATYANARAYANA MURTY, Diffraction of Light by weak Ultrasonic Fields. With 2 Figures in the text. (Eingegangen am 24. Juni 1958)	440
BAUMANN, K., Retardierte Produkte und Bindungszustände. (Eingegangen am 18. Juli 1958)	448
JOHNSON, U., Spektrum und Zeeman-Effekt des dreiwertigen Thuliums im Thulium-Äthylsulfat. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. Juli 1958)	454
HAMPE, W., Beitrag zur Deutung der anomalen optischen Eigenschaften feinstteiler Metallkolloide in großer Konzentration. Teil I: Bestimmung des Füllfaktors dünner Schichten eines Kolloids Gold—SiO ₂ . Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 30. Juni 1958)	470
HAMPE, W., Beitrag zur Deutung der anomalen optischen Eigenschaften feinstteiler Metallkolloide in großer Konzentration. Teil II: Experimentelle Ermittlung der Absorptionskurve und Deutung des Absorptionsmechanismus des Systemes Gold—SiO ₂ . Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juni 1958)	476
QUEISSER, H.-J., Röntgenographische Untersuchungen an aufgedampften Wismut-schichten bei tiefen Temperaturen. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Juni 1958)	495
QUEISSER, H.-J., Zur Struktur dünner, bei tiefer Temperatur kondensierter Salz-schichten. III. Systeme zweier Alkalihalogenide. Mit 14 Figuren im Text. (Einge-gangen am 2. Juni 1958)	507

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

-chem

DEL 5 1958

Postverlagsort Berlin

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

152. BAND, 5. (SCHLUSS-)HEFT

MIT 52 FIGUREN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 16. OKTOBER 1958)



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GOTTINGEN · HEIDELBERG
1958

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von K. Scheel und H. Geiger, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von M. v. Laue und R. W. Pohl. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für Physik“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, 11. Physikalisches Institut der Universität

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Tel. 83 03 01,
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 2 79 01

152. Band	Inhalt	5. (Schluß-)Heft
		Seite
GLOCKER, R., Die Ermittlung der in einem Stoff wirksamen Röntgenenergie aus Ionisationsmessungen in Luft. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 23. Juli 1958) . . .		52
GLOCKER, R., und D. MESSNER, Röntgendosismessungen mittels dünner Leuchtfolien. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 23. Juli 1958)		53
HÖHLER, G., Über die Exponentialnäherung beim Teilchenzerfall. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Juli 1958)		54
ZIEGLER, B., Kernabsorptionsquerschnitt für γ -Strahlen zwischen 10 und 30 MeV. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Juli 1958)		56
KNELLER, E., Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung in kleinen ferromagnetischen Teilchen. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. Juli 1958) . . .		57
KRAUSE, I. Y., Das γ -Spektrum des RaD und der Faktor der inneren Umwandlung beim 46,5 keV-Übergang des $^{210}_{83}\text{Bi}$. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 29. Juli 1958)		58
WESEMAYER, H., und J. M. DANIELS, Der Einfluß der Sättigung paramagnetischer Resonanzabsorption auf den Faraday-Effekt. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Juli 1958)		59
STEUDEL, A., Über die Hyperfeinstruktur im Spektrum des Lutetiums und die Kernmomente von Lu^{175} und Lu^{176} . Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Juli 1958) . . .		59
SCHUBERT, G. U., Zur Theorie der Kerbwirkung bei Supraleitern. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Juni 1958)		62
HIESLMAIR, H., und H. MÜLLER, Zur Temperaturabhängigkeit der röntgenstimulierten Exoelektronenemission. Mit 12 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Juli 1958) . . .		64
Autorenverzeichnis		65

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.



DATE DUE

